J Manzaneda C
+51 991116240

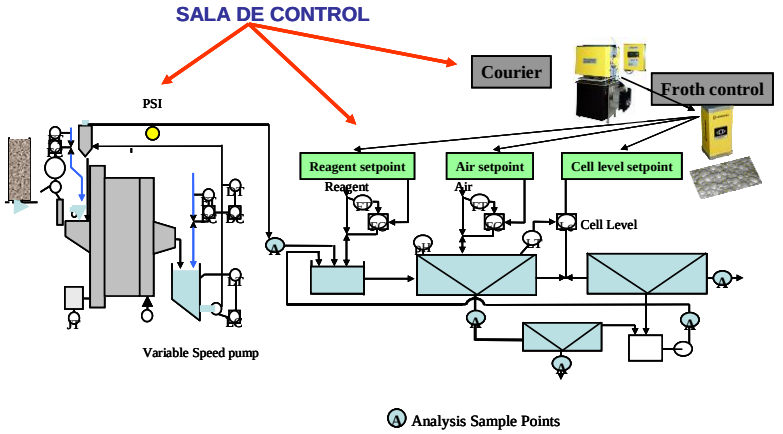
CAPITULO III
FLOTACIÓN

Este proceso es quizás el más importante de los desarrollados para el procesamiento de los minerales y que hacen posible la recuperación de valores de baja ley.

Siempre se pensó que era un arte el lograr que una partícula se vuelva hidrofóbica, se junte a una burbuja de aire y (formando un conjunto de menor densidad que el agua) flote hacia superficie. La selectividad y el desarrollo logrado finalmente en la flotación hasta nuestros días (sean la flotación en celdas de gran volumen y en columnas), hacen que estos conceptos se entiendan cada vez mejor.

En este capitulo se alcanzan algunos conceptos que leídos atentamente podrían dar la explicación del "arte" denominado FLOTACIÓN, ahora en el tercer milenio podríamos asegurar que no es un arte porque para tener éxito en flotación es necesario controlar desde la calidad del mineral en mina, el producto chancado a molienda, la liberación de los valiosos y posible aplicación de flotación flash, densidades de pulpa en las etapas de flotación, calidad y dosificación automática de reactivos, control de cargas circulantes y remolienda de medios de flotación, automatización de equipos en control de nivel de pulpa, control automático de pH, uso de analizador

químico en línea como apoyo importante a las decisiones de flotación y estar preparados para el esquema de futuro para plantas concentradoras por flotación como se ve en el diagrama siguiente :



Como se aprecia en la figura anterior la flotación en la tendencia actual funcionara controlada desde una sala de mando que verificara la relación agua/mineral en molienda y el producto de clasificación -alimento final a flotación- monitoreado por un analizador de tamaño de partículas PSI, si el producto es grueso bajara ligeramente el tonelaje de las fajas alimentadoras al molino y si es fino incrementara el mismo, las válvulas y flujometros de agua obedecerán a estos cambios para mantener el equilibrio del sistema de molienda y alimentar a flotación un material liberado y con un porcentaje de sólidos estable y poco fluctuante. Luego la pulpa que ingresa al circuito de flotación tendrá varios puntos de ensaye químico instantáneo con un analizador en línea –el mas conocido COURIER de OUTOTEC- y también se instalaran sensores de tamaño de burbuja (FROTH CONTROL) que tomen

decisiones sobre la cantidad de aire a la celda y el nivel de pulpa; lo que aun no se puede lograr ni en plantas de solo flotación de cobre (que son las mas simples) es que la dosificación de reactivos sea controlada por un sistema experto o automático, es que aquí ya interviene la mineralogía del mineral y una ley química de cobre difícilmente podrá explicar si es calcopirita, cobre secundario(covelita, calcosita, bornita, digenita) o cobres grises (tetrahedrita) grandes portadores de plata, por eso es que el desarrollo de la microscopia y la aplicación de diseño experimental serán siempre importantes para la investigación metalúrgica y el progreso de estas investigaciones justificaran la permanente participación del factor humano como elemento importante en el manejo del proceso de FLOTACION.

La flotación difícilmente será reemplazada en el tiempo, su relevancia en la metalurgia del Procesamiento de minerales aún no ha sido medida en su real magnitud, influye tanto en la metalurgia extractiva que sin este proceso difícilmente hubieran podido desarrollarse sistemas posteriores como los de: tostación, conversión, fusión y refinación para obtener metales de consumo.

1.DEFINICIÓN DE TÉRMINOS

Necesariamente se deben conocer algunos términos y definiciones de uso común

1.1. TEORIA DE FLOTACIÓN

1.1.1.TIPOS

A. **FLOTACIÓN POR ESPUMA**

Es el proceso que separa minerales que están en suspensión en agua (pulpa), atacándolos con una burbuja de aire que selectivamente hace que el grupo

de minerales valiosos floten a superficie. Es el proceso más común que se aplica para concentrar minerales, los mismos que posteriormente serán fundidos hasta lograr la mayor parte de metales.

Los minerales flotables son de dos tipos: Polares y No Polares, se hace esta distinción de acuerdo al enlace superficial.

- La superficie de los MINERALES NO-POLARES tiene enlaces relativamente muy débiles, difíciles para hidratar. En consecuencia estos son HIDROFÓBICOS. Los minerales no-polares (que incluyen al grafito, azufre, molibdenita, carbón y talco), son todos naturalmente flotables al estado puro. Los minerales de estas menas requieren normalmente la adición de algunos colectores tipo: aceites, petróleo, kerosene y/o destilados del carbón. Estos reactivos ayudaran a incrementar la hidrofobicidad de la fracción flotable.

- Los MINERALES FLOTABLES tienen superficialmente, fuertes enlaces covalentes o iónicos con alta energía libre. La hidratación de la superficie es muy rápida debido a la fuerte reacción con las moléculas de agua, formando rápidamente capas sobre la superficie mineral. Así es que se hacen HIDROFÍLICAS o mojables. Los minerales se agrupan según la magnitud de la polaridad.

  En el GRUPO 1 figuran los sulfuros, con excepción de los metales puros. Su flotación no es uniforme y puede ser subdividido en tres subgrupos:

(1) Aquellos minerales que en su superficie forman un dímero o ditiolate al contacto con el colector sea: xantato, ditiofosfato, mercaptano, tionocarbamato o

xantoformiato, es el caso de la covelita, calcopirita, estibina, arsenopirita, pirita, esfalerita, oropimente, rejalgar, y los nativos Au, Pt, Ag y Cu.

(2) Aquellos que forman xantatos metálicos (galena, bornita, chalcocita)

(3) Son los otros, donde se indica ambigüedad entre los enlaces que están con el catión metálico o la superficie de los átomos de azufre.

GRUPO 1	GRUPO 2	GRUPO 3(a)	GRUPO 4	GRUPO 5
Galena				
Calcopirita	Barita	Cerusita	Hematita	Zircon
Covelita	Yeso	Crisocola	Gohetita	Hemimorfita
Bornita	Anglesita	Fluorita	Cromita	Berilo
Calcosita		Witerita	Pirolusita	Garnet
Enargita		Magnesita	Borax	
Argentita		Dolomita	Wolframita	
Millerita		Apatita	Columbita	
Cobaltita		Scheelita	Tantalita	
Arsenopirita		Smithsonita	Rutilo	
Pirita		Rodocrosita	Casiterita	
Pirrotita		Siderita		
Esfalerita		Monazita		
Estibina				
Oropimente				
Pentalnadita				
Rejalgar				
Cinabrio				
Alabandita				

Los minerales del GRUPO 3(a) tienen similares grados de polaridad, pero esta cambiará fácilmente en los minerales de los otros grupos que se encuentren mas a su derecha. Por ello será necesario hacer una previa sulfidización para que ocurra la flotación.

B. **FLOTACIÓN BULK**

Es un término no muy preciso. Generalmente es una flotación de una sola etapa, con desbaste y agotamiento, donde un mineral simple o un grupo de minerales valiosos son separados de las gangas.

El ejemplo más simple es la flotación de diversas especies de sulfuros de cobre de una mena que también contiene pirita e insolubles.

C. FLOTACIÓN DIFERENCIAL

Es el término que describe la separación de menas complejas, la separación individual de minerales de flotación similar (cobre, plomo, zinc, plata y oro de una sola mena; o molibdenita de un concentrado de cobre) justificando económicamente el proceso y que involucra el uso de reactivos (colectores, espumantes, depresantes y activadores).

1.1.2. REACTIVOS EMPLEADOS EN FLOTACIÓN

Los usados en flotación de minerales, son por lo general: modificadores interfaciales de tensión superficial, modificadores químicos de superficie y/o floculantes. La clasificación los divide en tres tipos: 1) colectores, muchas veces denominados promotores, (2) espumantes, (3) modificadores: activadores y depresores.

A. **COLECTOR O PROMOTOR**

Esta denominación refleja la opinión particular de cada metalurgista. Algunos consideran que en un sistema de flotación, la función primaria del colector es acelerar

la velocidad de este proceso; otros consideran que actúan aglomerando partículas finas.

Los **COLECTORES** son reactivos que cubren y/o reaccionan con la superficie de los minerales, haciéndola repelente al agua y que se le puedan adherir burbujas de aire. Los colectores de sulfuros minerales contienen azufre y son thioles o pueden hidrolizar a thiol. Los minerales no-sulfuros y no-metálicos son flotados normalmente empleando colectores tipo ácido graso, aminas, compuestos de amonio cuaternario, sulfonato o petróleo.

B. ESPUMANTES

Son reactivos de activación superficial que ayudan en la estabilización de las espumas o burbujas de aire. Los agentes espumantes comúnmente empleados son alcoholes pocos solubles en agua, o los espumantes más modernos, que son variedades éteres de poliglicol, que son en su mayoría, completamente miscibles en agua.

C. MODIFICADORES (ACTIVADORES Y DEPRESANTES)

No existe mucha claridad entre la función de un agente inorgánico como ayuda de flotación. Por ejemplo para controlar el pH, se usa cal, pero como este producto contiene el catión calcio y se sabe que este es depresante de piritas, para flotaciones de cobre y depresor de cuarzo y talco en flotaciones de minerales de plata, por esto es que la cal debe ser considerada como un modificador de dos funciones contrapuestas.

Los silicatos y fosfatos actúan como modificadores cuando son usados para controlar el efecto de las impurezas aniónicas o catiónicas en la flotación del agua, pero pueden también actuar como activadores o depresantes para otros sistemas de flotación. Otro ejemplo de esta dualidad de funciones es el del anión

sulfhídrico que puede ser depresante para sulfuros de cobre (especialmente en la separación cobre /molibdenita), pero bajo un control estricto de su concentración puede resultar un buen sulfidizante para activar óxidos de cobre.

1.1.3. EL MECANISMO DE LA FLOTACIÓN

La morfología de la Flotación por espuma no es muy clara en sistemas de escala industrial. Pero en términos macroscópicos se puede explicar como que, las espumas de concentrado se forman debido a una captura selectiva del mineral en la zona de generación de burbujas; luego sigue una segunda zona, donde está ocurriendo la coagulación de una discreta corriente de burbujas conformando una pequeña espuma.

Estas dos primeras zonas se identifican como la "pulpa" de la celda de flotación, la altura puede ser fijada por un mecanismo de control de nivel.

La tercera región aparece cuando la fase gaseosa predomina sobre la fase líquida, conformando una zona de espuma estable (que es evacuada por el labio superior de la celda). La altura de esta capa de espumas puede ser fijada tanto por diseño como por el operador.

Las variables de operación que deben ser consideradas son muchas, las más importantes: densidad de pulpa, flujo, velocidad de aireación, intensidad de agitación, altura de interfase pulpa/espuma, y altura del overflow para evacuaciones de espumas.

El asunto que aún no se ha definido exactamente, es cómo una burbuja captura solamente al mineral valioso de un conjunto de partículas que conforman las menas. Las apreciaciones confirman que esta selectividad se da porque

el mineral es de flotación natural o están cubiertas preferentemente por un colector.

Existe consenso en indicar que las fuerzas que hacen que una partícula mineral se adhieran a una burbuja y que definen la velocidad de captura del mineral son dos: (1) si el mineral es conductor hay una transferencia de electrones, y (2) que son fuerzas de tensión superficial, cuando el mineral es aislante.

La bibliografía sobre flotación por espumas distingue dos sistemas de "captura" de partículas minerales: el de la BURBUJA EN CURSO y el de BURBUJA NACIENTE. Se usa el proceso de "burbuja naciente" en sistemas de flotación tradicionalmente conocidos; el proceso de "burbuja en curso" predominan cuando se usan colectores derivados del petróleo, especialmente para colección de no-metálicos o minerales metálicos que no son sulfuros, también cuando los colectores usados para la flotación de sulfuros minerales contienen doble enlace de átomos de azufre y no forman ditiolatos sobre la superficie mineral, pero si ionizan y forman superficialmente sales del metal cubierto.

Los mecanismos de captura de mineral ocurren en menas en que el ratio es inclusive menor a 3:1, la selectividad se logra empleando depresores específicos y haciendo ajustes sobre el colector.

Generalmente la eficiencia de flotación de diferentes reactivos puede ser medido por un test del tubo Hallimond.

Se sabe que es difícil extrapolar los resultados de estos experimentos para una flotación industrial ya que en este último caso, el concentrado obtenido depende principalmente del rate de flotación y este a su vez depende del colector tanto como del espumante; y en el tubo de Hallimond no se usa espumante. Las mediciones del ángulo de contacto que se hacen en Laboratorio no se

pueden proyectar en cualquier sistema de flotación, sea sulfuro o no-sulfuro.

Se debe enfatizar el hecho de que el ángulo de contacto es una medición en equilibrio de fases, mientras que la flotación es típicamente un sistema en el cual las superficies minerales y las burbujas de aire dentro de una pulpa conforman básicamente un sistema dinámico que no está en equilibrio.

La opinión del Dr. D. Crozzier es que el ángulo de contacto es un indicador, pero no una medida del carácter hidrofílico de una mena.

Los colectores de flotación más fáciles de identificar son los xantatos, la referencia alcanzada sobre ángulos de contacto experimental indica que el ángulo de contacto es mayor a medida que exista mayor número de átomos de carbono en el alcohol con el que se fabrica el xantato. Así se cita que para una serie de xantatos el ángulo varía desde 50º para un xantato metílico; 80º para un xantato amílico; 87º para uno hexílico; 90º para siete carbonos; 94º para ocho y 96º para 16 carbones (xantato cetylico).

Establecer que a medida que los xantatos tienen cadena de alcohol más larga son "colectores más fuertes" que se basan en tales ángulos de contacto; así el xantato amílico produce un gran volumen de concentrado, de bajo grado, poca selectividad pero mejor recuperación.

Los xantatos con cadenas alkilicas más largas que el hexyl, tienen bajas recuperaciones. Cuando se tiene un xantato con cadena de alcohol Decyl o más grande, resultan ser también buenos depresores.

Una propiedad muy conocida pero poco publicada sobre los xantatos es que pueden ser usados como depresores de emergencia para cobre en circuitos cobre/molibdenita.

Los operadores normalmente corrigen la deficiencia ocasional del inorgánico que deprime el cobre, incrementando el colector primario de cobre que podría ser un xantato o un derivado de este.

Desde antes de la I Guerra Mundial ya se tiene referencia de que excesos de colector pueden influir para menores recuperaciones. Las investigaciones experimentales de laboratorio generalmente no dan cuenta de esto porque en el tubo Hallimond nunca se podría medir la influencia de un espumante sobre un colector, como si ocurre a escala industrial.

1.2. INTERFASE MINERAL-AGUA Y LA DOBLE CAPA ELECTRICA

Flotar depende directamente de la naturaleza y propiedades de la interfase mineral-agua. Dos factores son importantes:

1. La interacción de moléculas de agua con la superficie mineral, en un medio líquido y/o gaseoso.

2. La doble capa eléctrica formada en la interfase mineral-agua.

En el primer caso, la orientación de las capas de agua sobre una superficie mineral tiene un efecto significativo sobre el humedecimiento de los sólidos y también sobre la adsorción natural de una interfase.

La doble capa eléctrica puede afectar el proceso de flotación de muchos modos:

1. El signo y magnitud de la carga de superficie controlan la adsorción de reactivos de flotación que son fisicamente posibles de absorber.

2. Una gran capa superficial puede inhibir la adsorción química de reactivos.

3. La floculación y dispersión de suspensiones minerales está controlada por la doble causpensiones acuosas de minerales, las partículas de minerales llevan siempre una carga superficial negativa, excepto en pocos casos donde el pH de la pulpa es bastante bajo.

Esta carga superficial se debe a alguno de los siguientes factores:

- Distribución desigual de los iones constituyentes.
- Ionización de las superficies.
- Adsorción específica de los iones de la solución.
- Sustitución isomorfa.
- Orientación dipolar.

Debido a esta carga de las superficies, los iones de carga opuesta en la solución serán atraídos hacia la superficie. Por lo tanto habrá una mayor concentración de iones opuestos a la carga superficial cerca de ella que en el resto del líquido.

Esta concentración disminuye al incrementar la distancia entre las partículas; es decir, hay una capa de enlace de iones opuestos en la superficie de la partícula, seguida por una capa más difusa.

Mas allá de la capa difusa está el resto de la solución en la cual la distribución iónica es al azar. Esta capa adyacente se mueve con las partículas cuando estas viajan a través del medio, de tal manera que hay un plano de referencia entre la capa adyacente y la capa difusa.

1.3.DOBLE CAPA Y POTENCIAL ZETA

El potencial entre la capa de referencia y el resto de la solución es el POTENCIAL ZETA. Este potencial zeta depende de la carga superficial de la partícula y, puesto que puede ser determinado más fácilmente que la carga superficial, se toma como una medida conveniente de carga.

La mayoría de determinaciones de potencial zeta se basan en métodos electroforéticos y miden la movilidad de partículas individuales suspendidas, cargadas bajo la influencia de un potencial aplicado, el aparato de medida se conoce como zetameter.

Finalmente se debe remarcar que la importancia del "Potencial cero" radica en que el signo de la carga superficial tiene un mayor efecto de adsorción que de todos los otros iones y particularmente de aquellos cargados aparentemente en la superficie ya que funcionaran como contra-iónes para garantizar la electro-neutralidad (los colectores de flotación generalmente tienen una función de contra-iónes activadores superficiales).

1.4.TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES EN FLOTACIÓN

Es posible que la termodinámica sea importante en los estudios de flotación debido a que permiten la definición de condiciones que proporcionarán superficies estables de comportamiento adecuado a una Flotación.

Lamentablemente la termodinámica predice o no si el cambio ocurrirá, pero nada dice de cuando ocurrirá; entonces, si las condiciones de un proceso de flotación son dinámicas, no será posible hacer una predicción termodinámica de los resultados en ley y recuperación del

mineral concentrado, bajo ciertas condiciones operativas. A lo más, termodinamicamente podríamos predecir algunos resultados de flotación cambiando variables como temperatura, pH, y concentración de colector.

1.5. TEORÍA ELECTROQUÍMICA DE LA ADSORCIÓN DE XANTATOS (Colector) A LA SUPERFICIE

La galena es un semiconductor (como todos los sulfuros) que permite la transferencia de electrones. Algunos investigadores han sugerido un mecanismo electroquímico de la adsorción de colector (xantato) sobre la galena.

En la bibliografía siempre hubo controversias respecto del producto que se forma sobre la superficie de la galena al hacer contacto con el xantato. Existen posibilidades para que el colector se adsorba, resultando una adsorción química del reactivo en sitios específicos de la superficie, por las fuerzas de Van der Walls entre las cadenas hidrocarbonadas y por adsorción física.

El origen de tales controversias ha sido el rol que juega el oxígeno con el colector xantato; así cuando se trata de galena, la principal especie ó producto encontrado en su superficie es el complejo Plomo-Xantato (PbXl) y se ha determinado que el oxígeno no juega un rol importante. Otro es el caso de la Pirita donde el Xantato (X-) primeramente debe ser oxidado a dixantógeno; este compuesto es el que se encuentra mayormente sobre la superficie de este sulfuro, en este caso si es muy importante la cantidad de Oxígeno.

En resumen, para los ejemplos citados se propone que todo el proceso sugiere un mecanismo electroquímico especificado según la especie a flotar como es normal; si las reacciones de adsorción son electroquímicas debe

haber una semi celda catódica (que gane e-) y otra anódica (que pierda e-) que en conjunto formen un par galvánico.

En 1970 se ha propuesto que el mecanismo de la formación del Xantato de plomo se da como sigue:

$PbS + 2X^- \_\_\_\_\_® PbX_2 + S^o + 2e^-$ (Anódica)

$H_2O + ½\ O_2 + 2e^- \_\_\_\_\_® 2OH^-$ (Catódica)

En este modelo electroquímico el rol de O_2 será oxidar el ión azufre de la estructura a S^o elemental.

En el caso de pirita, sobre su superficie se forma el dixantógeno debido a la oxidación anódica del xantato (X-) con reducción catódica de Oxígeno a ión OH-:

$2X \_\_\_\_\_ ® X_2 + 2e^-$ (anódico)

$½O_2$ (ads) $+ H_2O + 2e^- \_\_\_\_\_Ø\ 2OH^-$ (catódico)

Esquemáticamente sucede lo siguiente:

$½\ O_2 + H_2O$ ------ $2OH^-$
$FeS_2\ e^-\ 2e + X_2$ ----- $2X^-$

Quien gobierna el proceso es la concentración de [OH-]; si se aumenta la basicidad (cal) se invierte el proceso y el dixantógeno se convierte a Xantato. Por ello es que se deprime pirita al añadir cal. En suma, el campo es amplio. El rol de la electroquímica en el procesamiento de minerales recién está siendo explicado, tanto que se han realizado muchas investigaciones sobre el comportamiento electroquímico de los sulfuros. Por ejemplo, estas investigaciones demostraron que algunos de estos sulfuros

son más nobles que otros; el más noble disuelve al otro (ánodo) en un par galvánico.

La especie pirita es la de acción mas fuerte entre los sulfuros y la pirrotita lo esa mas aun. En el país todas las minas tienen pirita, muchas veces es observada como valiosa y útil de recuperar en flotación (argentíferas o auríferas) y en otras ocasiones, necesaria de deprimir por contaminantes de concentrados al no tener valores.

Sin embargo, no podríamos haber imaginado que la pirita actúa con las bolas y los forros de molienda en el molino y forma el par galvánico Fe S_2/Feº disolviendo al Fe (ánodo); esto significa - en algunos casos- hasta 50% del consumo de fierro en el molino y sobre la superficie del cátodo (Fe S_2) se depositan especies hidroxidadas de fierro haciendo que la especie se comporte como un óxido y no flote como se espera.

Naturalmente, esto afectará a todas aquellas minas que recuperan las sulfosales de plata y que están intercrecidas finamente en pirita; a quienes producen concentrados de Pb-Cu-Zn les afecta poco ya que generalmente esta especie debe ser deprimida.

En este marco, es fuerte el problema de la gran minería de Hierro que al profundizar sus labores penetran en la zona secundaria de sulfuros y aumenta la cantidad de sulfuros de Fe (catódicos por excelencia respecto a las especies útiles como magnetita y hematita), como la flotación de estos sulfuros es una necesidad para evitar que el producto final tenga niveles altos de azufre (+ de 0.6% S), el problema electroquímico que se debe resolver es muy complicado.

El caso Marcona es único en el mundo y a sido ampliamente estudiado. El aspecto electroquímico no es un simple asunto teórico. Explicaría muchos resultados de flotación que en la pequeña minería –y también en la

mediana- descontrolan el proceso tanto, que al final resultan siendo explicados como “arte”; un arte del cual sus detalles se están develando poco a poco, como por ejemplo explicar el porque la presencia de pirrotita es tan dañina en un sistema de flotación; se asume que quita oxigeno libre de la pulpa y la falta de oxigeno no permite actuar al colector xantato salvo excesos que finalmente terminan ensuciando los concentrados.

1.6.FENÓMENO DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES A LA SUPERFICIE MINERAL

La adsorción de colector sobre la superficie de un sulfuro mineral requiere la transferencia de dos electrones a la superficie de la partícula de mineral.

Este mecanismo de transferencia de electrones es similar al aspecto electroquímico de transferencia de corrosión metálica. Como se sabe, durante el proceso de corrosión el metal forma solución en un punto cercano a su superficie que está en contacto con agua.

Cuando el electrolito está perdiendo oxígeno disuelto, es que ingresan hacia la solución los átomos del metal, convirtiéndose así en catión debido a la pérdida de electrones que corresponden a su balance normal.

Para mantener constante un potencial superficial, tales electrones se conducen gracias a la característica conductiva del metal, quedando una zona rica en oxígeno donde tomará lugar una reacción de oxidación cuyo resultado es el catión del metal depositado en solución. Este se ha difundido desde el punto de disolución y convertido en un óxido metálico. De esta manera sucede la corrosión del hierro.

En flotación el proceso electroquímico es muy similar. La molécula del colector se aproxima a la superficie metálica y es adsorbida solo luego de haber donado o transferido

electrones a la superficie mineral. Para no generar cargas desequilibrantes sobre la partícula, estos electrones en exceso migran hacia un punto rico en oxígeno sobre la superficie de la partícula y, es ahí donde son consumidos por la reducción de adsorción de oxígeno para formar iones OH, o H_2O, H_2O_2; haciendo que a través del pH sea posible medir el fenómeno de adsorción de colector sobre la superficie mineral.

Por tanto, en pulpas sin suficiente aire no ocurrirá flotación; tanto así, que se han desarrollado algunos depresores que bloquean una flotación particular al consumir el oxígeno de la pulpa inhibiendo la adsorción de colector sobre la superficie mineral. La reacción anódica mediante la cual se transfieren electrones es la siguiente:

2 ROCSS = (ROCSS)2 + 2e

Tales electrones migran a través de la partícula para tomar parte en la reducción catódica del oxígeno:

½ O2 + 2H + 2e = H2O

La naturaleza de dixantógeno formado depende del catión involucrado. En el caso de galena, el espectro de rayos infrarrojos muestra que la reacción anódica es:

PbS+2ROCSS+1/2O2+2H ...=Pb(ROCSS)2+S+2e

2. REACTIVOS DE FLOTACIÓN

La mayoría de minerales son mojables (hidrofílicos) por naturaleza, si es ese el caso, para lograr la flotación de una especie mineral y separarla de otras es necesario convertir su superficie selectivamente en hidrofóbica (no se moje).

Ello se logra regulando las condiciones generales de la solución acuosa del sistema (eliminación de iones, pH

ajustado, etc.) y agregando seguidamente un reactivo denominado COLECTOR que se adsorbe selectivamente a la superficie de las especies minerales deseadas y las hace hidrofóbicas.

Aunque se presente el caso de especies minerales no mojables por naturaleza (tipo los carbones y molibdenita), se prefiere agregar de todos modos un colector suplementario.

Es necesario dar cuenta también del caso en que algunas especies minerales pueden hacerse hidrofóbicas sin el uso de colectores. Ello ocurre cuando se usa un exceso de sulfuro de sodio en el tratamiento de menas sulfuros y que tiene como resultado la formación de películas superficiales bastante estables e hidrofóbicas, posibles de lograr la flotación (irregular) sin la adición de un colector en especial.

Cuando se hace referencia a la regulación de la química de solución acuosa, puede considerarse la adición específica de reactivos ACTIVADORES, que incrementan la selectividad aumentando la adsorción o; DEPRESANTES, que previenen o retardan la adsorción del colector.

En este mismo aspecto es posible también considerar la adición de DISPERSANTES para lograr que las superficies minerales se vean libres de partículas finas o lamas que pudiesen estar recubriéndolas.

Finalmente se hace especial referencia a que también se puede regular el aspecto químico de la solución por control del pH para lograr que el colector se encuentre en solución de la forma más adecuadamente posible.

Otro grupo importante de reactivos de flotación son los ESPUMANTES, que tienen básicamente dos funciones: (1) alcanzar la dispersión de pequeñas burbujas dentro de la pulpa, y (2) controlar las características de la espuma.

2.1.COLECTORES

Es el reactivo de flotación de uso más crítico; generalmente son moléculas orgánicas o iónes que se adsorben selectivamente sobre las superficies minerales para hacerla hidrofóbica. Muchos colectores son ácidos débiles, bases o en su defecto sales.

Son heteropolares conformados por dos partes: una iónica, que puede ser adsorbida sobre la superficie mineral, sea por reacción química o por atracción fisica electrostática a la superficie. La otra parte, es una cadena o grupo orgánico que provee realmente la superficie hidrofóbica al mineral.

Existen algunos colectores que son no-iónizados, pero aún así son adsorbidos superficialmente haciéndola hidrofóbica similarmente a como si se tratara de un heteropolar.

Los colectores heteropolares se subdividen en tres grandes grupos: ANIÓNICOS, CATIÓNICOS Y NO IÓNICOS.

2.1.1. COLECTORES ANIÓNICOS

Dentro de estos, los más importantes son del tipo THIOL en el cual el grupo polar contiene azufre bivalente y normalmente se usan para flotar sulfuros. Los más caracterizados son los XANTATOS Y DITIOFOSFATOS; le siguen en importancia la tiocarbanilida y mercaptobenzotiazol (promotor 404) que en algunos casos se usan como colectores de refuerzo. De menor uso so los formiatos xantogenados (minerec) de los cuales se espera mejores resultados en el futuro.

La cadena hidrocarbonada de los colectores THIOL es siempre corta, en estos colectores disminuye la selectividad

a medida que aumenta el tamaño de la cadena hidrocarbonada. El límite normal superior es de seis átomos de carbono.

Es interesante distinguir los siguientes conceptos: si la cadena hidrocarbonada es grande, el colector se adsorbe fuertemente pero sin selectividad; por el contrario, se recomienda en mejora de selectividad un colector de cadena corta.

Otro tipo de colectores aniónicos son los OXIHIDRÍLICOS que generalmente se usan en flotaciones de menas no sulfuros, en este grupo se incluyen a los carboxilatos, sulfatos orgánicos y sulfonatos.

Sea cual fuere el tipo de colector, la concentración en solución de colectores de cadena larga tiene un limite en la asociación de iones y/o moléculas, tal asociación se conoce como MISCELLACION, y ocurre a una concentración particular para cada especie. A dicha concentración de reactivo se le conoce como CONCENTRACIÓN CRÍTICA DE MISCELLA (MCM).

Si la concentración de colector en solución excede el MCM, ocurre la miscellación y la disponibilidad efectiva de colector para adsorberse en la superficie mineral disminuye.

CARÁCTER DE LOS COLECTORES THIOL

A. ENLACE CON MINERALES SULFUROS METÁLICOS.

La adsorción física o química de un colector a una superficie mineral sólida incluye una interacción de fuerzas eléctricas. Cada tipo de enlace incluye una disminución en la energía libre del sistema, y además la producción de una cantidad definida de calor.

La diferencia es que una adsorción física, el enlace es amorfo en tanto que en la adsorción química, es un enlace de orientación definida. Metalúrgicamente, la diferencia entre ambos enlaces es que en la adsorción física el enlace es débil y fácilmente reversible, tanto que una reducción de la concentración del adsorbente en la fase líquida desorberá la especie de la superficie. Por el contrario, la adsorción química es irreversible y normalmente localizada en sitios específicos de la superficie mineral.

Casi hace 50 años, los experimentos han demostrado que los colectores thiol: MERCAPTOBENZOTIAZOL, XANTATOS y DITIOFOSFATOS son empleados para flotar sulfuros minerales y el mecanismo involucrado es transferencia de electrones hacia la partícula mineral y la formación de ditiolatos.

Hay controversia en asegurar si siempre los ditiolatos participan durante el mecanismo de la colección o existen algunos casos en que se debe al complejo metal-xantato depositado sobre la superficie mineral.

Muchos investigadores metalúrgicos sugieren que la efectividad de un xantato, en particular para la colección de un mineral específico, debe ser deducida de la solubilidad del complejo formado metal-xantato.

El rol de los ditiolatos alquílicos en los sistemas de flotación y el tipo de enlace involucrado ha sido intensamente revisado por Finkelstien y Poling en 1977. Ellos hicieron mucho esfuerzo para evaluar mucha información publicada alrededor de la flotación de galena con xantatos.

Desde la más audaz de las teorías que sostiene que la interacción de un xantato y galena tiene como resultado la formación de azufre elemental sobre la

superficie mineral y que por la flotabilidad natural de este elemento es que ocurre la flotación de galena. Más importante aun es la controversia que indica que para que un xantato actúe como colector debe reaccionar previamente a dixantogeno.

Luego de considerables evaluaciones sobre datos de la composición del colector sobre la superficie de galena, incluyendo análisis de rayos infrarrojos sobre la superficie de galena tratada con dixantógeno, ellos concluyen que la especie activa sobre la superficie de la galena es el xantato de plomo.

La revisión efectuada sobre la adsorción del dixantógeno muestra la siguiente reacción en la galena:

PbS + X2 ..... PbX2 + S

Esto explica finalmente por que aveces se intuía que era el azufre el responsable de la flotación de galena luego de un contacto con xantato.

Los mismos investigadores revisaron también la literatura sobre las reacciones de superficie de los ditiofosfatos y mercaptobenzotiazol con diferentes minerales.

Ellos notaron que los ditiofosfatos son colectores mas débiles que su correspondiente xantato y que son menos oxidables como se muestra en la tabla de potenciales de reducción ditiolato/thiol:

TABLA DE POTENCIALES DE REDUCCIÓN DITIOLATE/THIOL

HOMOLOGO RADICAL	XANTATO	DITIOFOSFATO
Metil	-0.004	0.316

Etil	-0.060	0.255
Propyl	-0.091	0.187
Isopropyl	-0.096	0.196
Butyl	-0.127	0.122
Isobutil	-0.127	0.158
Amyl	-0.159	0.050
Isoamyl	N/D	0.086
Hexyl	N/D	-0.015

B. ENLACE COLECTOR-MINERAL

Para evaluar la validez de las teorías de flotación es muy importante definir que tipo de enlace existe entre la superficie de un mineral y el thiol del colector.

Las evidencias indican que es un enlace azufre-azufre y no azufre-metal, la autoridad más importante para definir el asunto de la donación de electrones desde el colector hacia el mineral y que efectivamente conforman un enlace S-S fue Linus Pauling en su texto NATURALEZA DEL ENLACE QUÍMICO; en todos sus análisis de enlaces sobre sulfuros minerales concluye que en los cristales de los metales de transición de sulfuros, el metal está negativamente cargado, siendo el átomo de azufre positivo y por tanto un aceptante de electrones.

C. LA NATURALEZA DEL ENLACE BURBUJA-PARTÍCULA MINERAL

Un análisis acerca de la alternativa para lograr la adhesión burbuja-partícula figura en el texto de Flotación de Glembotsky. En este se indica que la magnitud de la energía requerida para que una burbuja se aproxime a una partícula, se debe comparar a la energía requerida para generar una burbuja en la misma superficie mineral.

Los resultados del análisis afirman que esta última energía es mucho menor, debido a que las fuerzas que resisten a la aproximación de una burbuja hacia una partícula son: el agua de hidratación alrededor de la partícula y la orientación típica del agua en la interfase líquido-gas.

Esto ratifica el postulado de que la colección de partículas minerales debe ocurrir preferentemente por la formación de micro-burbujas sobre el mineral (Flotación por burbuja naciente), en lugar de un ataque de la burbuja ya conformada hacia el mineral (Flotación de burbuja en curso).

Esta conclusión se hace mucho más obvia si se considera que la energía de adhesión es proporcional a la tensión superficial y al área de superficie de líquido que debe ser desplazada del sólido; además, que el área de contacto de la micro-burbujas debe ser mucho menor que cuando las burbujas se formaron previamente.

Esta relación también explica el caso de algunos espumantes (en cierto modo afectan la tensión superficial del líquido) que, incrementarán la tensión sobre la superficie mineral, haciendo muy dificultosa la captura de este.

En resumen, para que exista adhesión partícula-burbuja, se establece que la superficie del sulfuro debe estar cubierta por una capa de moléculas de colector.

Estas partículas encubiertas deben captar moléculas de espumante en solución y junto a las burbujas nacientes sobre la superficie mineral (generadas por mecanismo hidrodinámico), deben formar núcleos menos pesados que el liquido y salen a superficie.

Esto ha sido comprobado por Leja y Shulman en 1954 con un experimento muy simple: moliendo partículas de galena, colocándolas en solución de xantato extrayéndolas y luego de colocarlas en una solución con espumante.

Los análisis posteriores del líquido indicaron un menor contenido de espumante en solución.

2.2. QUÍMICA DE LOS COLECTORES ANIÓNICOS THIOL

2.2.1. XANTATOS

A. PROPIEDADES

Los xantatos están comercialmente disponibles como: soluciones, polvo y pellets. Los pellets se prefieren por que son menos contaminantes pero son de menor pureza porque al paletizar se agrega agua (el polvo de xantato es irritante y tóxico) al momento de preparar, además los pellets otorgan mayor estabilidad en el almacenamiento y son extremadamente sensibles a pH menores de 3 y en general, a flotaciones en el rango ácido, en minería se usa mayormente el xantato isopropilico de sodio o Z-11 que actúa en rango de pH neutro a básico, el xantato amilico Z-6 es el mas estable pudiendo trabajar en pH acido y basico. Todos los xantatos se descomponen en presencia de humedad, uno de sus productos de descomposición es el disulfuro de carbono. Deben ser manipulados como productos altamente inflamables.

La pureza comercial está directamente ligada a la humedad retenida, por ello los xantatos con potasio cristalizan como sales anhidras, mientras que los xantatos con sodio lo hacen con dos moléculas de agua siendo por tanto menos

estables. Por esta razón, estas últimas raramente tienen purezas mayores al 85%.

La estabilidad de las soluciones de xantato no puede predecirse a priori debido a que es una función compleja donde intervienen la concentración, temperatura de almacenamiento, exceso o deficiencia del contenido de alcali (mucho o poco reduce la estabilidad del xantato). Soluciones de menor concentración de xantato se degradan y son menos estables.

La reacción empleada en la producción de xantatos es:

$$\mathbf{R\text{-}OH + NaOH + CS_2 = R\text{-}O\text{-}CSSNa + H_2O}$$

Como muchos xantatos de sodio cristalizan con dos moléculas de agua, solo se pueden producir xantatos muy puros por recristalización desde un solvente no acuoso o preparando el alcoholato con sodio metálico. El xantato anhidro tiene un color crema y es fácilmente soluble en agua.

En presencia de agua ocurren las siguientes reacciones secundarias ene el xantato:

$$\mathbf{6R\text{-}O\text{-}CSSNa + 3H_2O =}$$
$$\mathbf{6R\text{-}OH + 2Na\ _2CS_3 + 3CS_2 + Na_2CO_3}$$

$$\mathbf{6NaOH + 3CS_2 =}$$
$$\mathbf{2Na_2CS_3 + Na_2CO_3 + 3H_2O}$$

Y en el caso de la presencia de aire, el xantato puede ser oxidado a dixantato:

$$\mathbf{2R\text{-}O\text{-}CSSNa + ½\ O_2 + CO_2 =}$$
$$\mathbf{R\text{-}O\text{-}CSSSSC\text{-}O\text{-}R + Na_2CO3}$$

Esta reacción puede ocurrir sin CO_2 si la superficie mineral hace de catalizador.

Un aspecto muy importante es que el xantato reacciona con iones cobre que podría contener la pulpa (parte de sales solubles normalmente presentes en la minería):

$$\mathbf{4EtXK + 2Cu^{++} = 2Cu(EtXK)_2 + 4K^{+}}$$

Es normal que cuando las variaciones del mineral indiquen mayor presencia de sales solubles de cobre, se entienda que buena parte del colector xantato se esta consumiendo en neutralizar estas sales solubles. Significando, probablemente, excesos en el consumo de este colector y deficiencias en la selectividad de flotacion.

B. CÓMO SE HACE UN XANTATO

En realidad es un proceso patentado hace muchos años. Un ejemplo citado será el siguiente: "Para la manufactura de un xantato etílico de potasio, se usa alcohol etílico en 400% en exceso y cantidad equimolar de disulfuro de carbono; además hidróxido de potasio en solución al 50%. La temperatura de reacción fue mantenida en 40 grados centígrados, esta etapa tomó una media hora. El producto fue secado al vacío y el agua removida, recuperando el alcohol por destilación, el xantato logrado fue de 95%"

Son tres las etapas más importantes para fabricar un xantato:

1. La preparación del alcoholato: Reacción del alcohol con soda cáustica.

2. La reacción del xantato: Reacción del alcoholato con el disulfuro de carbono.

3.La etapa de secado.

La experiencia de Crozier para hacer xantato etílico de sodio indica el siguiente procedimiento:

"En un depósito de acero equipado con agitador y enfriador, se mezcla 300% en exceso equimolar de alcohol recuperado de procesos previos (96% de alcohol azeotropo y CS2 no reaccionado) mas un 100% de alcohol puro; se agrega lentamente una correspondiente cantidad de soda cáustica al 50% en un ligero exceso, y debe ser ajustada la velocidad de reacción para que la formación del alcoholato no tenga una temperatura mayor a 60ºC.Este alcoholato es enfriado a cerca de 35ºC (no menos de 25ºC) y se agrega el disulfuro de carbono a un velocidad tal, que el sistema de enfriamiento mantenga la temperatura debajo de 40ºC.
Normalmente el tiempo de reacción es de 40 minutos. El xantato líquido logrado es de 95 a 98% de pureza. Las degradaciones ocurren durante la etapa de secado. El exceso de alcohol se recupera por destilación y la solución remanente puede ser reciclada".

El exceso de alcohol en 400% es necesario porque el alcoholato es un sólido muy soluble en alcohol etílico, que en presencia de agua rápidamente se hidroliza a alcohol+soda cáustica; entonces este exceso es necesario para mantener el equilibrio.

El fuerte olor del xantato generalmente no tiene relación con una baja en la calidad o pureza.

Los xantatos se producen en procesos batch, solo la DOW CHEMICAL Co. hizo un proceso continuo, la pureza fue mayor y el contenido final de humedad

mucho menor que cualquier xantato de proceso batch. Así su xantato isopropílico fue mayor a 90% comparado a rangos normales de los xantatos comerciales equivalentes que son de 80 a 85%.

Si la humedad de un xantato está en relación directa con la pureza, es normal que un xantato de menor calidad tenga una humedad mayor o igual a 10%, y preparando en soluciones sean de menor densidad al momento de realizar el control de soluciones.

Por esto es muy importante realizar permanentes seguimientos de consumo no en referencia a la concentración teórica de preparación, sino a la densidad de la solución para determinada concentración.

El peletizado del xantato también disminuye la calidad, ya que el sistema usado requiere muchas veces de adiciones de pequeñas cantidades de agua, pero pueden disminuir hasta un 5% la pureza dependiendo de la condición mecánica del equipo peletizador. Queda claro que, si bien por evitar la polución es recomendable usar xantato peletizado, el xantato en polvo es de mayor contenido de xantato útil.

C. ESTABILIDAD DE LAS SOLUCIONES DE XANTATO

La experiencia industrial indica que las soluciones de xantato se descomponen durante el almacenamiento, a temperaturas ambientales, generalmente muy cerca a 1% por día. Es mejor usar las soluciones preparadas en el transcurso de las 24 horas.

La pérdida del xantato debe cuantificarse de modo que si un xantato Z11 al 25% almacenado a 20ºC tiene, según la tabla, una pérdida diaria de 0.2%; esto significará que efectivamente la pérdida real de xantato será de 0.05% por día inicialmente. En consecuencia, un almacenamiento de 15 días no sería muy recomendable.

Del cuadro que sigue es necesario deducir:

1. Que a muy bajas temperaturas de operación, es probable se afecten las soluciones preparadas al ocurrir la cristalización del xantato.

2. A medida que se incrementa la concentración, disminuyen las pérdidas relativas en la concentración por almacenamiento diario.

3. Es importante que la densidad (densímetro de vidrio escala 1 a 1.1) sea un control frecuente de las soluciones de los xantatos, para verificar una correcta preparación del operador y para hallar la concentración ajustada a mejores resultados con una posible disminución del consumo.

ESTABILIDAD DE SOLUCIONES DE XANTATO COMERCIAL

XANTATO	DOW	%	Sp-Gr en el Densímetro 15ºC 25ºC	Punto Cristalización	% Pérdida diaria 20ºC	30ºC
K Etílico	Z3	10%	1.048	-3	1.1	2.7
		25%	1.045	-9	1.4	2.1
		35%	1.122	-15		
Na Isopropílico	Z11	10%	1.041	-4	0.3	0.6
		25%	1.039	-11	0.2	0.7
Na Isobutílico	Z14	10%	1.036	-3	0.6	1.8
		25%	1.032	-9	0.6	1.6

		35%	1.087	-13	
Na Sec Butílico		10% 25% 35%	1.039 1.036 1.099	-3 -8 -12	0.2 1.2 0.1 0.5
K Amílico		10% 25% 35%	1.037 1.035 1.088	-3 -9 -19	0.8 2.1 0.7 2.0

Particularmente, pienso que los datos de densidad de la tabla sólo deben de ser referenciales. En planta es necesario preparar sus propias tablas en base a diversas soluciones de xantato y midiendo la densidad con un densímetro de vidrio en escala 1 a 1.1 para que sea un control frecuente del operador; se debe extender este criterio a todos los reactivos de flotación preparados en agua para un mejor control y definitivamente los resultados de flotación serán superiores.

D. MANIPULEO Y PREPARACIÓN DEL XANTATO

Las soluciones pueden ser de concentración muy variada, lo general es que sea entre el 5 y el 10%, pero no es una regla fija. Es importante considerar que soluciones concentradas mayores al 10% son muy irritantes. Es mejor definir la concentración de aplicación industrial con pruebas de flotación en laboratorio para cada caso, la concentración también depende del sistema de dosificación y las necesidades de consumo de reactivo en gramos por tonelada de mineral tratado. No hay una concentración recomendada para todas las plantas de flotacion.

Las soluciones de xantato pueden ser transportadas sin mayor problemas en tuberías de

plástico o hierro, pero no en contacto con cobre, aleaciones de cobre, zinc o aluminio.

Es necesario considerar que la preparación debe ser preferentemente por agitación mecánica y evitar que la agitación sea con AIRE porque puede ocurrir hidrólisis a CS2 con posibilidad de contaminación ambiental, toxicidad muy fuerte y pérdida del poder colector de flotación. Pero en general la agitación permanente no es importante ya que la solubilidad del xantato en agua es alta y se recomienda que la solución una vez disuelta completamente permanezca tal cual.

E. DETERMINACIÓN DEL XANTATO ACTIVO EN SOLUCIONES DE XANTATO POR MÉTODO DE LA ACETONA

1. EQUIPO

- Embudo
- Calentador para mantener entre 45ºC a 55ºC
- Pipeta de 25 ml (1)
- Buretas de 50 ml (2)
- Erlenmeyer de 250 ml (1)
- Vasos de vidrio de 150 ml (2)
- Varillas de vidrio para agitar

2. REACTIVOS

- Hidróxido de Sodio 0.1N estándar
- Acetona
- Indicar Rojo metílico al 0.2% en agua.
- Tela de fibra de asbesto.

3. PROCEDIMIENTO

- Pesar 8 gramos de muestra, agregar acetona hasta completar un volumen de 100 ml.; tapar y agitar durante 5 minutos. Filtrar usando una tela de asbesto.

- Tomar dos vasos de 150 ml. En uno de ellos colocar 35 ml. de ácido clorhídrico 0.1N y 25 cc de acetona (muestra en blanco). En el otro vaso, una alícuota de 25 ml. de la solución filtrada e igual cantidad de ácido clorhídrico.

- Ambos vasos se calientan entre 45 y 55ºC por quince minutos con agitación mediante varillas de vidrio. Dejar enfriar ambos vasos a temperatura ambiente.

- Adicionar 2 o 3 gotas de indicador rojo de metilo y titular con solución de hidróxido de sodio hasta que adquiera un color anaranjado-amarillento que indica el punto final de la titulación.

4. CÁLCULOS

- Al vaso que contiene el HCL 0.1N se le denomina solución en blanco, entonces la TITULACIÓN NETA es la diferencia entre los ml de hidróxido de sodio usados para neutralizar el blanco y el vaso con la muestra de xantato. La fórmula para determinar el % de xantato útil es la siguiente:

$$\%Xantato = \frac{\text{TÍTULO NETO} \times N \text{ de NaOH} \times N.W. \times 100}{\frac{\text{Peso muestra}}{250} \times 25 \times 1000}$$

Donde: N.W. es el peso molecular del xantato que en promedio puede referirse a la tabla siguiente:

XANTATO	DOW	PESO MOLECULAR
Na isopropílico	Z11	158.2
K etílico	Z3	160.3

Na Sec butílico	Z12	172.3
Na Isobutílico	Z14	172.3
K Amílico	Z6	202.4

2.2.2. DITIOFOSFATOS O AEROFLOATS

A. DITIOFOSFATOS ACUOSOS

Son ácidos ditiofosfóricos preparados en base a la reacción del P2S5 con un alcohol. Estos ácidos son inestables y deben ser convertidos a sales para su aplicación como colectores de flotación.

Así como los xantatos son el resultado de la reacción entre CS2 y un alcohol con soda cáustica, también existen colectores ditiofosfatos dialkílicos que tienen como base el pentasulfuro de fósforo P_2S_5, un alcohol y soda cáustica para neutralizar.

Cada xantato tiene un ditiofosfato equivalente según el alcohol utilizado; la diferencia de aplicación de los ditiofosfatos es para una mejor selectividad frente a los sulfuros de hierro y mayor resistencia a las variaciones de pH en flotación.

Los aerofloats o ditiofosfatos de uso corriente tienen nombre bastante conocido, el cuadro siguiente los debe identificar y así facilitar al lector información para su posterior aplicación. Son completamente solubles en agua

ALCOHOL	XANTATO	DITIO FOSFATO	OBSERVACIÓN
Etílico	XEP o Z3	AR DE SODIO	
Isopropílico	XIS o Z11	AR 1211	
Secbutílico	XSB o Z12	AR 1238	

Amílico	XAP o Z6	NO TIENE	

AR 1404	AR 1238 + MBT
AR 1208	AR 1238 + AR SODIO

Es necesario comentar el cuadro anterior porque es importante conocer los reactivos que hace muchos años se usaron y se usan en flotación:

- El Xantato mas débil (ó selectivo) es Z-3 que usa alcohol etílico (3 carbones en cadena), su ditiofostato equivalente es el Aerofloat sodico o sodium aerofloat de CYTEC, el nombre que usa RENASA es AR de sodio.
- Cuando se usa un alcohol isopropilico (4 Carbones) se fabrica el Xantato Z-11, el ditiofosfato equivalente es el Aerofloat 211 de CYTEC o AR-1211 para RENASA.
- Un aerofloat conocido es el A 238 que resulta de hacer ditiofosfato con alcohol sec-butilico (4 Carbones), su xantato equivalente es el Z-12.
- El importante Z-6 o xantato amilico no tiene aun ditiofosfato.
- El aerofloat A 238 combinado con MBT da lugar al conocido aeropromotor 404 o AR 1404 para RENASA
- Una mezcla física 1:1 de aerofloat 238 y Aerofloat sodico genera el también conocido aerofloat 208 o AR 1208 para RENASA.

B. DITOFOSFATOS LÍQUIDOS

Denominado químicamente como Acido O,O-Dyaril ditiofosfórico, son conocidos como los ditiofosfatos líquidos. Son ácidos muy estables, generalmente insolubles en agua. Muchas de las formulaciones comerciales resultan en colectores con características espumantes debido al acido cresilico que contienen.

Resultan de hacer reaccionar pentasulfuro de fósforo (P_2S_5) con ácido cresílico, por lo que sus propiedades colectoras y espumantes están muy ligadas a la característica del ácido cresílico; y como este es de contenido variable en fenoles y cresoles, es posible esperar variaciones muy fuertes de estos colectores que provocan problemas encubiertos en la recuperación de valores y erróneamente muchas veces se atribuyen a cualquier variable, menos al reactivo.

Por razones ambientales y de salud el acido cresilico esta siendo cada vez menos comercial por eso que estos reactivos en el tiempo van a desaparecer, si alguna planta de flotación aun sigue usando alguno de los citados debe reemplazarlo paulatinamente.

Entre los ditiofosfatos líquidos más importantes se tiene:

- **AEROFLOAT 15**: Consiste de 15% de P_2S_5 en peso. Teóricamente contiene 42.9% de ácido ditiofosfórico en ácido cresílico.

- **AEROFLOAT 25**: Contiene 25% en peso de P_2S_5. Conforma teóricamente 72.6% de ácido ditiofosfórico en ácido cresílico y es de menor poder espumante que el A 15.

- **AEROFLOAT 31**: Es el A25 con 6% en peso de tiocarbanilida. Insoluble en agua como el A15 y el A25.

- **AEROFLOAT 241**: Es una solución acuosa de A25 neutralizado con amoniaco. Soluble en agua

- **AEROFLOAT 242**: Solución acuosa del A31 neutralizado con amoniaco, es similar al A31 pero menos espumante. Soluble en agua como el A241.

OBSERVACIÓN:
La nomenclatura original de Cyanamid o CYTEC es reemplazada por "1" delante de la misma formulación producida y comercializada por la empresa peruana Reactivos Nacionales S.A. (RENASA).

Porque la experiencia indica que estos conocidos reactivos son típicos y difíciles pero no imposibles de reemplazar hasta la fecha como en los casos del A25 en Milpo, A31 en Uchucchacua y A242 en Pativilca. En algunos otros casos, es que reitero la importancia del control de calidad y llamar la atención de los operadores para que estén pendientes de las posibles variaciones que se deben manifestar en menores colecciones y sobre espumación debido al acido cresilico; pero finalmente el asunto debe estar en eliminarlos paulatinamente.

C. PRODUCCIÓN DE ÁCIDOS DITIOFOSFÓRICOS

Para los ditiofosfatos acuosos, el método más común de hacer la reacción, es usando un solvente inerte que puede ser tolueno, benceno o xileno, junto al P_2S_5; calentar y después adicionar el alcohol en un reactor con agitación mecánica.

Un ejemplo para la preparación de aerofloat sódico es: usar 440 g de P2S5 (75% de grado) con 500 ml de benceno, manteniendo a una temperatura de 40ºC; se adicionan 380 gr. de alcohol etílico en un periodo de 2 horas. Ocurrirá desprendimiento de H2S. La mezcla se deja decantar por una hora y luego se calienta hasta alcanzar entre 70 y 75ºC por 3 horas. La mezcla de reacción se enfría y filtra.

Para el caso de los ditiofosfatos líquidos, de acuerdo a M. Oktaweic (Chem. Abstr. 52, 12786 (1958)), una buena calidad de obtiene cuando 8 moles de ácido

cresílico reaccionan con P_2S_5 mientras se calienta a 115ºC por quince minutos.

Estos reactivos son muy corrosivos y deben ser manipulados con gran cuidado; son corrosivos al plástico, altamente inflamables y tóxicos, en especial para los peces. Los operadores deben usar equipo de seguridad. Su almacenamiento debe ser en lugares muy ventilados.

Para el manejo de reactivos es importante conocer la Hoja de Seguridad MSDS y que el envase tenga el rombo NFPA. Al momento de manipular los líquidos debe saber que no es bueno mezclar dos colectores de flotación de distinto pH; así los ditiofosfatos acuosos tienen pH básico y los ditiofosfatos líquidos pH acido la reacción entre ellos es fuertemente toxica.

2.2.3. XANTOFORMIATOS

Son el producto de la reacción de un xantato etílico de sodio (Z4), con cloroformato etílico:

Et-O-CSSNa + Et-O-SCCl=Et-O-CSS-COO-Et+ NaCl

Los xantoformiatos son líquidos amarillos, aceitosos, esencialmente insolubles en agua. El dietil xantoformiato fue ampliamente usado como colector para cemento de cobre en procesos LPF (lixiviación, precipitación y Flotación), pero actualmente solo es empleado en el circuito ácido de El Teniente donde la mejor formulación de reactivos usa el 30% de gasolina y el 10% de MIBC, mejorando la colección de molibdenita, reduciendo fuertemente el costo del colector debido a que las dosificaciones siendo las mismas que con xantoformiato puro y no se pierden recuperaciones.

El xantoformiato comercial es de solo 75% de pureza, pero sus impurezas son productos colectores activos: xantato anhidro (10 a 20%), dietoxy carbonil (menos de 10%) y el único inerte, dietil carbonato presente entre 2 y 5 %. Comercialmente se conocen como MINEREC, podrían ser considerados xantatos líquidos para circuitos de flotación en medio ácido.

Para hacer el dietil - xantoformiato inicialmente se procede a hacer el xantato etílico de sodio (Z-4) hasta una etapa antes del secado. El xantato en solución con un exceso de alcohol y el agua contenida en el 50% de la soda cáustica se cargan a un reactor de xantoformiatos y se enfría a menos de 35ºC con refrigeración mecánica.

Iniciada la agitación se adiciona lentamente una cantidad equimolar de cloroformo etílico asegurando que la temperatura este alrededor de 35ºC; la reacción dura por lo menos una hora. Este aceite se lava y deja decantar.

A. PROPIEDADES DE LOS XANTOFORMIATOS MÁS IMPORTANTES

GRUPO ALKILICO	PESO MOLECULAR	DENSIDAD g/ml a 20C	NOMBRE MINEREC
Etílico	194.0	1.165	A
Isopropílico	208.2		2048
Butílico	222.2	1.123	B
Isobutílico	222.2	1.126	898
Sec Butílico	222.2	1.113	201
2-Isopentílico	363.2	1.026	27

Similar a las soluciones de xantato, los xantoformiatos pueden ser manipulados con tuberías de acero y plástico pero no en presencia de cobre, o sus

aleaciones. Los plásticos deben ser usados con mucho cuidado ya que son buenos solventes de PVC, pero el polietileno y el propileno son muy aceptables.

Como todo compuesto orgánico, los xantoformiatos son inflamables. El producto puro tiene un alto punto de ignición. Este reactivo es tóxico a los peces e irritante para las personas, pudiendo provocar nauseas si no se manipula con la protección normal para uso de reactivos.

Los XANTOFORMIATOS, reaccionando con alkil aminas resultan los conocidos TIONOCARBAMATOS; y con aminas terciarias reaccionan para lograr sales cuaternarias de amonio que también sin excelentes colectores en especial para no metálicos.

2.2.4. TIONOCARBAMATOS

La Co. DOW CHEM. fue la primera comercializadora del etil isopropil tionocarbamato denominado Z200. Esta patente fue seguida por algunas otras patentes de la corporación MINEREC. Este equivalente de MINEREC fue obtenido haciendo reaccionar un xantoformiato con amina alkilica pero esta reacción tiene residuos muy contaminantes. Se asegura que de 5 partes en total para producir TIONOCARBAMATOS cuatro son residuos muy letales y difíciles de eliminar, ese es el principal problema de fabricación.

En los años 70 Minerec ha desarrollado y patentado un proceso catalítico que produce un tionocarbamato de mayor pureza, naturalmente de mayor costo que el original de DOW.

La fabrica SHELL, en Antofagasta-Chile le denomino SF-323 (ahora de CYTEC y tiene el nombre AP-3894), está produciendo estos tionocarbamatos al parecer con el

mismo sistema catalizador; también se producen en Yugoslavia, Canadá, Japón, España, China.

La primera aplicación industrial fue desarrollada por Harris en 1954. Consiste en la reacción de un xantato con un aluro alkilico, el ester formado en la primera reacción se hace reaccionar con una amina para dar lugar al tionocarbamato.

RO-C-SSNa+R''X--RO-CSSR'+NaX+R'NH2-RO-CS-NHR´+R2SH

Los procesos más recientes en que los tionocarbamatos se producen catalíticamente de la reacción directa de un xantato con alkyl amina fue desarrollado por MINEREC en 1976. El Catalizador empleado puede ser paladio o sales de níquel. Este proceso más simple, tiene la virtud de producir un tionocarbamato muy puro.

Los reactores son cerrados, in vitro es muy difícil realizarlos porque un factor un importante es el ligero exceso de CS_2 que normalmente contienen los xantatos.

Los tionocarbamatos son líquidos incoloros, insolubles en agua, pero muy solubles en solventes orgánicos de modo tal que su empleo en flotación puede estar mezclado con espumantes tipo MIBC en cualquier proporción. Debido a su contenido de impurezas, tienen olor a compuestos de azufre.

El tionocarbamato fabricado por la ruta del ester tiene una pureza de 85 y 90%; en el proceso catalítico se logran tionocarbamatos de 99%, con sólo un exceso de alcohol como impureza, que se elimina con el lavado en agua y logrando un excelente producto.

A. FABRICACIÓN DEL Z200 POR EL

PROCESO INDUSTRIAL DOW

Para la producción del Z200 se uso un reactor simple. Inicialmente se hace un xantato con un exceso de alcohol y soda cáustica: 4 moles de alcohol isopropílico, 1.135 moles de soda por cada mol de CS_2. La temperatura de reacción se mantiene de 35ºC a 50ºC por enfriamiento.

El xantato se esterifica usando 1.01 moles de cloruro de metilo. Esta reacción se realiza a una temperatura entre 44ºC y 55ºC. El proceso se completa agregando la amina, manteniendo la temperatura debajo de 50ºC.

El producto final es destilado al vapor para remover los mercaptanos formados y el exceso de alcohol empleado en la síntesis del xantato.

B. FABRICACIÓN POR EL PROCESO CATALÍTICO DE MINEREC

Está resumido en la siguiente reacción:

NiSO4.6H2O
RO-CSSNa+(CH3)2CHNH2---RO-C-SNHCH(CH3)2+NaHS

Por el método MINEREC el tionocarbamato etil isopropílico, equivalente al Z200, es logrado preparando inicialmente un xantato con un 20% en exceso de alcohol, sin recuperación de alcohol y haciendo el alcoholato con soda cáustica al 75% en un reactor de agitación de alta intensidad.

Se disuelve el xantato en agua, calentando a 80ºC se reacciona con etil amina en un 30% en exceso. La reacción es lenta, generalmente puede durar 12 horas y

luego se filtra el catalizador, el aceite es decantado y lavado.

Los desechos que se mantienen en la parte superior son muy contaminantes, tan serio es el problema que tanto la DOW Co. Y MINEREC CO. no producen en gran escala.

El tionocarbamato que normalmente produce MINEREC forma un aceite que tiene una densidad muy cercana a los residuos, por ello es que agregan MIBC para mejorar la separación por decantación. Este MIBC disuelve la fase orgánica y la mezcla es importante como colector de flotación.

Los tionocarbamatos son colectores muy enérgicos y también selectivos en circuitos ácidos y básicos de flotación. Sus aplicaciones no son generales en la mediana y pequeña minería por el costo que llega a US$ 5 /Kg. frente a un xantato que cuesta la mitad o la tercera parte, pero es necesario evaluar permanentemente sus ventajas porque son selectivos a los sulfuros de hierro (pirita y pirrotita)

BHP Tintaya como resultado de grandes esfuerzos de investigación, ha logrado reemplazar un xantato Z14 por un tionocarbamato reduciendo el consumo a casi la décima parte, pero pagando el doble y reduciendo fuertemente los costos de reactivos de flotación haciendo una flotación de cobre selectiva a los sulfuros de hierro. Lógicamente es un buen ejemplo para toda la minería.

CYTEC produce el TIONOCARBAMATO etyl-isobutylico de sodio denominado AP 5100 que también es un importante reactivo de flotación selectivo a los sulfuros de hierro.

2.2.5. MERCAPTANOS

Los esteres de xantato y los mercaptanos de cadena larga son reactivos recomendados especialmente para mejorar las recuperaciones de molibdenita y oro, que son sub-productos de los sulfuros de cobre.

El ester alílico xántico es comercializado hace muchos años por CYTEC como colector cuando las menas son de Cobre/Moly; el nombre comercial es el AP 3302 y se usa como colector secundario del xantato Z-11, habiendo demostrado gran ventaja en la recuperación de molibdenita en muchas operaciones de flotación de cobre, un ejemplo es Toquepala de SPCC.

Los Mercaptanos se comercializan hace una treintena de años, inicialmente fueron rechazados por su fuerte olor. Desde hace mucho tiempo CYTEC y RENASA comercializan diversos grados de Mercaptobenzotiazol (Aerpromotor 404, 407 y 412) como reactivos auxiliares en la flotación de menas oxidadas.

2.3. COLECTORES CATIÓNICOS

Se caracterizan porque a la cadena hidrocarbonada que produce hidrofobicidad, se le asocia un grupo polar de carga positiva. Estas son generalmente aminas primarias y cuaternarias.

Colectores de este tipo se obtienen generalmente de grasa naturales. La longitud de la cadena hidrocabonada esta limitada por la solubilidad relativa de la amina, para mejorar tal solubilidad estos colectores aminas se encuentran en la forma de cloruros o acetatos.

2.4. COLECTORES NO-IÓNICOS

Son colectores complementarios, pero no pueden ser considerados colectores en el amplio sentido de la palabra debido a que se absorben sobre otros colectores que ya fueron adsorbidos previamente, se usan para incrementar la hidrofobicidad lograda en las superficies minerales y no son selectivos, los mas conocidos son los aceites combustibles: petróleo, kerosene, etc.

3. ESPUMANTES Y MODIFICADORES

Los espumantes son reactivos orgánicos insolubles en agua que se adsorben en la interface aire-agua. Son moléculas heteropolares: el grupo polar que provee la solubilidad en el agua y el otro, no polar, grupo hidrocarbonado.

En flotación se requiere espumante para hacer que la espuma formada en la zona inmediata a la de pulpa en reposo de la celda no sea frágil. Si es que se rompen estas espumas, las partículas captadas caerían nuevamente a la pulpa perdiéndose recuperación; pero el límite contrario de la estabilidad de la espuma es que una vez evacuada de la celda debe ser fácilmente destruida con la menor cantidad de agua de chisguetes para mejorar los niveles de recirculación y evitar perjuicios en las etapas de bombeo por menos dilución.

Otro aspecto importante es que el espumante no debe adsorberse sobre la superficie mineral, si el espumante actúa como colector, la selectividad del colector propiamente dicho se ve disminuida. Se ha determinado en la práctica que para un mejor control en planta, la interacción entre colector y espumante debe ser mínima, por eso que los xantatos son importantes actuando con espumante MIBC y los ditiofosfatos liquidos (A31-A25-

A242) son difíciles de manejar por su contenido del acido cresilico que tiene propiedades espumantes indefinidas.

3.1. ESPUMANTES PARA FLOTACIÓN

Es común detectar que escoger un espumante o una mezcla de espumantes para una aplicación particular depende del mecanismo que involucra la formación de espuma. Para la flotación de sulfuros muchas veces fueron necesarios mezclar dos o tres espumantes como un complemento del colector utilizado y al mismo tiempo la eficiencia de flotación depende de una buena columna de espumas.

En la mayoría de los casos, un espumante contiene una parte de alcohol –como el MIBC- y también podrían contener un espumante de alto peso molecular tal como el aceite de pino o el propilen glycol, estas adiciones tienen la finalidad de modificar las propiedades físicas de el espumante y/o controlar el tamaño de burbuja cuando se trate de flotar partículas gruesas.

3.2. ESTABILIDAD DINÁMICA DE LA ESPUMA

Las superficies de las burbujas están pasando de zonas de baja tensión superficial (alta presión superficial) a regiones de alta tensión superficial. Cuando la tensión superficial es más alta que el centro de la disturbancia, la película debe ser estable; cuando la tensión superficial es baja (menor que el centro de disturbancia) la película tiende a romperse.

De esta manera, espumantes de bajo peso molecular como los alcoholes deben mostrar la tendencia a difundirse rápidamente, debido a que ellos disminuyen las diferencias de tensión superficial en las películas de burbujas y en

consecuencia producen espumas menos estables pero mas selectivas como el MIBC (Metyl Isobutyl Carbinol).

Pero las diferencias de tensión superficial entre espumantes es probablemente de importancia trivial para seleccionar uno; esto se debe a que en flotaciones industriales, las concentraciones normales de espumantes por ser muy bajas no son mas importantes que las disminuciones de tensión superficial en las pulpas industriales y estas son difíciles de cuantificar. De hecho, una disminución en extremo de la tensión superficial en la pulpa es negativa.

Lo anterior demuestra que si por casualidad se agrega detergente en una pulpa de flotación se observa una falta de capacidad de carga de partículas minerales a pesar de una gran estabilidad de la espuma, eso se debe a que el detergente no interactúa con el colector sobre la superficie del mineral. Bajo este concepto, el detergente últimamente se aplico en Atacocha para disminuir la espumacion residual en las canchas de relaves.

3.3. EL EFECTO DEL COLECTOR SOBRE LAS PROPIEDADES ESPUMANTES

3.3.1. PODER ESPUMANTE

Wrobel en 1953 define este termino como el volumen de espuma generado en una maquina estándar bajo condiciones normales de operación. Se ha detectado que existe una relación muy marcada entre el colector y espumante. Así, a medida que se use un colector xantato de cadena mas larga (XAP ó Z-6), mayor será el volumen de espuma generada que cuando se usa un xantato etílico (de cadena mas corta) y más aun si solo se usa espumante.

Esta evidencia confirma que en flotaciones industriales, el cambio de dosificación o tipo de espumante obligará de todas maneras a efectuar cambios en la dosificación de colectores y viceversa. Afecta al poder espumante también la constitución del mineral; una pequeña cantidad de sales solubles en solución en la pulpa, generalmente reduce la estabilidad de la espuma durante la flotación.

En la flotación de carbón, el uso de agua de mar es un medio espumante muy consistente; en el caso de flotación de sulfuros, si bien la mezcla de xantato amílico XAP con aceite de pino es una combinación fuertemente espumante (cuando ingresa al sistema con el mineral), en muchos casos se produce sólo una pequeña capa de espumas.

En flotación no sólo debe observarse las propiedades de los reactivos colector y espumante, existe una estrecha relación con el tipo de mineral. Por esta razón, se ven muchos casos en los que es difícil efectuar cambios frecuentes de reactivos de flotación, esto implica que también se debe estar pendiente de los cambios en el tipo de mineral para efectuar variaciones obligatorias en los reactivos.

Esta descartado que una investigación inicial de flotación en tubo Hallimond sea útil para un escalamiento industrial debido a que en este tipo de investigaciones no usa espumante.

3.3.2. INFLUENCIA DEL ESPUMANTE EN EL RATE DE FLOTACIÓN

Es obvio que existe una estrecha relación entre colector y espumante; pero las investigaciones han demostrado, que no necesariamente el fuerte incremento de dosis de

ambos reflejen mejores resultados. Esto debido a que esta relación tiene una forma de curvas concéntricas en cuyos extremos se obtienen bajas recuperaciones.

Probablemente los resultados más claros de escalamiento laboratorio-industrial sean los logrados por Klimpel y Hansen, quienes han demostrado que dependiendo del espumante utilizado, los rates de flotación en partículas minerales son más lentos que en los no-metálicos. Además demostraron que existe una fuerte relación entre la estructura química del espumante y el tamaño de partícula del mineral.

En cuanto a la estructura química del espumante es posible indicar que el peso molecular del espumante influye en el rate de flotación; así, espumantes de alto peso molecular como los "dowfroth" incrementan la velocidad de flotación, pero disminuyen la selectividad y flotan en todos los tamaños de partículas y en especial los gruesos. Los espumantes de menor peso molecular (tipo alcohol) son de flotación más lenta, pero más selectivos y más efectivos en el rango de partículas finas. Estos criterios ratifican que en flotaciones industriales no es suficiente estabilizar dosificaciones de los colectores y espumantes sin antes considerar la influencia del tamaño de partícula.

3.3.3. EL EFECTO "OVER OILING" O CONTAMINACIÓN

Antes de los años setenta, cuando frecuentemente se usaba como único reactivo de flotación un espumante con propiedades colectoras como el ácido cresílico, se sabía que como resultado de incrementar la dosis de este aceite colector ("oil"), la recuperación disminuía fuertemente.

En efecto se conoció como “OVER OILING”; cuando se hizo general el uso de espumante y colector por separado también se observó el mismo efecto.

Klimpel en 1978 ha estudiado este efecto e indica que es el resultado de variaciones en el rate de flotación, le denomino el “efecto R/K trade-off”. Observó como a medida que se incrementa el colector, la recuperación en equilibrio R continúa incrementándose; pero el rate de flotación K alcanza un máximo, disminuyendo prontamente.

Para mantener la misma relación R/K, la recuperación disminuye ostensiblemente. En plantas concentradoras este efecto es más común por el exceso de colector, que por el exceso de espumante.

Este efecto depresivo del colector ha sido muchas veces positivamente usado, así en una planta concentradora con separación de Cobre/Moly, no es raro tener problemas en la separación del cobre debido a cambios en el mineral. Cuando esto ocurre, en lugar de adicionar depresor tradicional, ha sido suficiente agregar más colector (xantato) al circuito de moly para lograr buenas depresiones de los minerales de cobre.

Naturalmente este criterio es poco explicado teóricamente, pero en la práctica es muy probable que se use frecuentemente.

3.3.4. QUÍMICA DE LOS ESPUMANTES

Los reactivos de flotación empleados como espumantes se dividen en dos: aquellos que son parcialmente solubles en agua y los que son completamente no miscibles tales como los poliéteres y éteres de poliglicol, que son los espumantes más modernos.

A. ESPUMANTES PARCIALMENTE SOLUBLES

1. ALCOHOLES ALIFÁTICOS

Son mezclas diversas de alcoholes C6 a C8. El espumante más conocido y usado en gran volumen es Metil isobutil carbinol o MIBC.

PROPIEDADES DE ALCOHOLES USADOS COMO ESPUMANTES

Alcohol	Congelamiento °C	Ebullición °C	Densidad g/ml	Solubilidad g/l
n-Pentanol	-78.5	137.3	0.814	23.0
Isoamílico	-117.0	132.0	0.813	25.0
Hexanol	-52.0	156.5	0.819	6.0
Heptanol	-34.0	176.0	0.822	1.8
MIBC	-90.0	132.0	0.808	17.0
Caprílico	-38.6	179.0	0.822	12.0
4-Heptanol	-41.2	161.0	0.818	4.5

Siempre se creyó que un buen espumante debería de ser insoluble, los espumantes actuales (polímeros de glicol) han revertido esta premisa (D-250, D-200, D-1012).

Los espumantes que contiene mezclas de alcoholes incluyen:

- **MEZCLAS DE ALCOHOLES C_6 a C_9:** De peso específico 0.856, viscocidad 5 cps, baja solubilidad en agua y más selectivos que el MIBC.
- **MEZCLA DE ALCOHOLES C_4 A C_7 + ACEITE HIDROCARBONADO** Son líquidos ambar, peso específico 0.82, solubilidad en

agua 5 g/l. Usado en flotaciones de cobre/mol. Recomendados también para flotar talco, grafito, azufre y carbón. La espuma es menos persistente que la del MIBC.

- **MEZCLA DE ALCOHOLES C_5 A C_8:** Peso específico 0.81, solubilidad en agua 10 g/l, punto de ignición 55ºC, producen espuma más consistente que el F 76 pero menos persistente que los propilen glicoles, aceite de pino y ácido cresílico.

2. ACEITES NATURALES

Cuando se inició la flotación, fue muy conocido el uso de aceite de eucalipto como espumante; posteriormente y por su gran disponibilidad, se hizo popular el uso de aceite de pino.

En general, el aceite de pino por su diversidad de composición tiene problemas de aplicación en las operaciones industriales. Su posibilidad de actuar también como colectores ocasionalmente, han alterado muchas veces las operaciones; por ello han sido reemplazados por el MIBC y los propilen glicoles que son espumantes netos.

Usando aceite de pino se tienen espumas muy persistentes y es posible mezclar con MIBC para regular las condiciones de la espuma y compensar los cambios de tipo de mineral que pueden afectar la selectividad y recuperación.

Las especificaciones comunes el aceite de pino que se usa como espumante indican: Aceite

amarillo claro, de olor típico, hierve entre 170 y 228ºC, con densidad 0.915 a 0.935 g/ml. Al menos 44% en peso de la composición deben ser alcoholes (terpinoles). Solubilidad en agua es aproximadamente 2.5 g/l.

3. ÁCIDO CRESÍLICO

Las mismas variaciones que se critican a los aceites naturales son aplicadas al ácido cresílico. Son productos de la destilación de materiales impuros, de allí su variación. Tienen propiedades colectoras, por los fenoles, y espumantes, por los cresoles. Las espumas producidas son muy similares a las que produce el aceite de pino pero algunas veces con espumas de mayor tamaño. Incrementos en las dosis causan efervescencia.

Las especificaciones típicas de un ácido cresílico para flotación indican: Rango de destilación 190 a 235ºC; con no más del 2%, debajo de 190ºC y debe destilarse no menos de 75% debajo de 235ºC. Densidad 1.01 a 1.04 g/ml. Solubilidad en agua 1.7 g/l.

Según el Diccionario Condensado Químico, los grados comerciales de ácido cresílico no deben tener menos de 50% sobre 204ºC; si ebulliciona debajo de 204ºC es denominado cresol. También anotan que la composición típica aproximada es 0-1% de meta y para cresoles, 10 a 20% de xilenoles; 2,4 y 2,5, 20 a 30% de xilenoles; 3,4 y 50 a 60% de fenoles C_9.

Es muy difícil tener dos ácidos cresílicos de composición similar. Las variaciones de cresoles afectarán la condición espumante y la composición de fenoles determinará las

propiedades colectoras; esa es la causa para la gran variación de los ditiofosfatos líquidos A25, A31, A242 sobre los cuales REACTIVOS NACIONALES ha desarrollado un intenso trabajo de estabilización para evitar los problemas de operación que puedan significar menores grados y recuperaciones, pero este esfuerzo no es seguro.

4. PARAFINAS ALKOXÍLICAS

El espumante mas conocido de este tipo es el TEB (trietoxibutano), se dicen causan un fuerte efecto en el rate de flotación.

Las aplicaciones más importantes están en Sudáfrica y en Chile. Como espumante produce espumas similares a las del aceite de pino, pero con la diferencia de que las sobredosis no causan sobreespumación.

Las características de mayor importancia son su baja solubilidad en agua, buena estabilidad y un fuerte efecto sobre el rate de flotación.

B. ESPUMANTES SOLUBLES

1.ÉTERES DE POLIGLICOL

Estos espumantes son completamente miscibles en agua. Inicialmente desarrollados por Tveter para la DOW Chemical Co. Y Boot para Cyanamid. Son comercializados por DOW como DOWFROTH, por CYTEC como AEROFROTH y por ICI como TEENFROTHS.

Junto al MIBC ocupan actualmente el 90% del mercado para flotación de menas metálicas. Los propilenglicoles producen espumas consistentes y de fácil rompimiento en las canaletas. Su

completa solubilidad asegura una mejor difusión, selectividad y su dosificación es más controlada.

Los DOWFROTH son denominados por números que son proporcionales al peso molecular del polímero utilizado. DOW indica que a mayor peso molecular, el poder espumante es mejor; los más fuertes son el Dowfroth 400 y 1400; el más conocido es el Dowfroth 250.

PROPIEDADES DE ESPUMANTES SOLUBLES EN AGUA

	Dowfroth				CYTEC	Union Carbide	
	D 200	D 250	D 1012	D 1400	AF65	Ucon 200	Ucon R500
Peso Molecular	206	250	400	400	400	400	-
Viscosidad cps	7	12	27	33	71	75	-
Densidad g/ml	0.97	0.98	0.988	1.0	1.007	1.009	0.974
Ebullición ºC	243	252	293	-	180	-	-
Congelamiento ºC	-50	-50	-50	-45	-50	-50	-50
Solubilidad	comp.	comp.	parc.	comp.	comp.	comp.	comp.
Ph	7.2	7.2	7.0				

Los productos Dowfroth son metoxy propilen glicoles; los de CYTEC son productos de la condensación de óxido de propileno con propilen glicol; Union Carbide abastece similares productos con el nombre comercial de PPG y Ucon; Reactivos Nacionales utiliza como base el PPG para desarrollar sus espumantes ER300 y ER400, el primero completamente soluble y el segundo parcialmente soluble en agua.

Es difícil desligar la función del espumante del colector y la granulometría y tipo de mineral, por lo que es un campo de investigación permanente en las concentradoras cuyo proceso es flotación.

3.3.4. MODIFICADORES DE FLOTACIÓN

Sutherland y Wark en 1955 en su texto "Principios de Flotación" en base a medidas precisas del ángulo de contacto les permitió establecer que la flotación debe ocurrir solo debajo de un pH crítico para determinado mineral y colector, basados en esto han desarrollado los mejores criterios para una explicación racional de los mecanismos de activación y depresión.

Ambos establecieron los siguientes pH críticos para la flotación de una serie de minerales en presencia de 25 mg por litro de xantato Z3:

PH CRÍTICO DE FLOTACIÓN Y TEMPERATURA

MINERAL	10 °C	AMBIENTE	35 °C
Pirrotita	-	6.0	-
Arsenopirita	-	8.4	-
Galena	10.8	10.4	9.7
Pirita	10.2	6.0	10.0
Marcasita	-	11.0	-
Calcopirita	13.0	11.8	10.0
Covelita	-	13.2	-
Esfalerita*	-	13.3	-
Bornita	-	13.8	-
Calcocita	-	14.0	-

El efecto de un depresante como el NaCN, reduce significativamente el pH crítico de flotación. Datos reportados por los mismos investigadores indican que la adición de 20 mg de NaCN por litro de pulpa que contiene 25 mg/l de Z3 indican lo siguiente:

MINERAL	10 °C	35 °C
Calcosita	12.8	10.7
Con 20 mg/l NaCN	8.4	7.3
Pirita	10.6	10.0
Con 20 mg/l NaCN	7.1	6.9
Galena	10.9	9.6
Con 20 mg/l NaCN	10.9	9.6

Estos datos son importantes porque es seguro que el pH es el factor más importante en flotación, ya que son indicadores de las variaciones de la mineralogía al marcar el contenido de sales solubles y que manejan el trabajo de los colectores y espumantes.

MODIFICADORES

A. AGENTES ACTIVADORES

Son productos químicos cuyo uso permite la flotación de determinados minerales que sin ellos serían imposibles de flotar con el solo uso de colector y espumantes.

1. SULFATO DE COBRE

Es el mejor ejemplo de activador, asegurando que es un depresor universal de sulfuros en flotacion. Fue aplicado inicialmente por Bradford en 1913 en Australia para la flotación de esfalerita. Últimamente está siendo usado como activador del oro contenido en las piritas. Es universalmente usado en flotación de esfalerita ya que sin él es imposible su flotación.

Además se usa como reactivador de minerales que fueron deprimidos con cianuro tal como la

calcopirita, pirita, pirrotita y arsenopirita. El uso alternado de cianuro y sulfato de cobre puede ser muy efectivo en flotaciones diferenciales.

En plantas debe recordarse que son soluciones muy corrosivas, manipuladas y almacenadas en depósitos de plástico. El grado comercial es 98% como sulfato; los mejores productos son en base a chatarra de cobre fino en cuyo caso la disminución de la pureza es causa de incremento de la humedad.

En el caso de la obtención a través de óxidos de mineral de cobre es necesario purificarlo mediante extracción por solventes a fin de eliminar iones fierro, zinc y otros que podrían interferir en la flotación.

Los productos finales a comercializar son cristales pentahidratados y preparados en solución con agua al 10% debe tener un pH mayor a 4, que será un indicador de que no hay exceso de ácido libre ya que podría incrementar los consumos de cal afectando la flotación de esfalerita.

La experiencia señala un consumo máximo de 70 gr./TM por cada 1% de contenido de zinc en el mineral de cabeza, pero la tendencia debe ser a controlar los consumos por densidades de solución y en especial de la pureza del producto adquirido.

Vale el esfuerzo de control porque generalmente junto al xantato significan mas del 70% del costo de reactivos de flotación.

2. BISULFITO DE SODIO

Soluciones mayores al 10% controlan efectivamente las activaciones de zinc en el circuito de plomo. Es un excelente depresor de esfalerita cuando se tiene

una flotación incontrolable y la causa de la activación del zinc no es mineralógica, sino de iones cobre presente en forma de sales soluble. Es de acción efectiva en pH neutro a ácido. Últimamente esta siendo aplicado en Atacocha reemplazando al Bicromato de Sodio en la conocida mezcla RCS que se usa en la separación Plomo-Cobre. Además se usa en el concepto de ser un neutralizante de la acción del cianuro y que lo convierte en un activador de sulfuros de cobre.

3. ACETATO O NITRATO DE PLOMO

Se usa para activar estibina y para reactivar sulfuros de cobre previamente deprimidos con cianuro. Algunas veces es usado para mejorar recuperaciones del oro empañado. Es también un activador para silicatos y carbonatos.

4. SULFURO DE SODIO

A bajas concentraciones puede ser activador de menas oxidadas. Morenci estableció que en sal amoniacal son muy efectivos para activar menas de sulfuros de cobre con oxidación superficial. El control debe ser estricto debido a que los sulfuros minerales son fácilmente oxidables, por ello es que previamente a su aplicación se prefiere flotar todos los sulfuros y dejar que sólo los óxidos sean sulfidizados.

5. SULFURO DE HIDROGENO

Ha sido usado para precipitar cobre en solución y que luego sea recuperado por flotación. Deprime oro y plata y Cu-Fe en separaciones de molibdenita.

B. MODIFICADORES DEL pH

Tal como la cal, soda cáustica, ácido sulfúrico, etc. pueden ser considerados activadores porque la relación mineral/reactivo tiene un pH crítico de flotación.

Como la flotación es un fenómeno de superficie y que es extremadamente sensible al contenido de iones del agua de flotación, las sales solubles del mineral serán muy importantes a considerar ya que ellas estarán en la pulpa; definitivamente no se trata solo de modificar el pH, sino que el modificador pueda variar el mismo neutralizando los iones que puedan afectar la flotación.

Ese es el problema por el cual algunas flotaciones diferenciales plomo-cobre-zinc no pueden ser muy bien logradas debido a que los iones cobre activan a la esfalerita en primer circuito bulk. Elegir entre cal o soda para modificar el pH no es sólo un asunto de costo.

1.DEPRESORES

- **INORGÁNICOS**
  Son reactivos usados para flotaciones diferenciales, cuando la flotabilidad de dos especies es muy similar ante un mismo colector. Después de la cal, el cianuro es el depresante de mayor uso.

  a. CIANURO DE SODIO
  Es un depresante fuerte para sulfuros de hierro, pirita, pirrotita, marcasita, arsenopirita y también para esfalerita en combinación con el sulfato de zinc. Deprime a calcopirita, enargita, tenantita, bornita y muchos otros sulfuros minerales con la posible excepción de galena, finalmente resulta un gran activador de galena como la aplicación de

flotación flash en Atacocha, el exceso es atacado luego en la flotación bulk con Bisulfito de sodio.

Es contaminante ambiental en extremo, no es seguro que a medida que incremente el hierro en la mena se tenga que incrementar fuertemente el cianuro; en contrapartida se debe considerar la interacción galvánica de los sulfuros de hierro que generan una autodepresión en molienda.

El caso de la Concentradora Huanzala que de 70 gr/TM ahora solo usa 20 es digno de resaltar ya que el mineral contiene más de 22% de fierro.

Considero que todas las concentradoras deben tomar como punto importante de investigación, sus niveles actuales de uso de cianuro y confirmar si el exceso de aplicación de cianuro necesario para flotación de galena es finalmente controlado por la aplicación de Bisulfito de sodio.

b. CAL

Deprime los sulfuros de hierro en especial pirita; galena, zinc marmatitico y algunos minerales de cobre. Las flotaciones de oro se deprimen al hacerlo con las piritas, interfiere con los procesos de sulfidización.

La cal es usada en lechada, como óxido de calcio es mejor que sea con una pureza mayor a 70% para que las dosificaciones sean mediante electroválvulas con un "loop" de control automático del pH.

Si la cal es de baja calidad, las impurezas generalmente son: exceso de insolubles y carbón. Los primeros, afectarán una normal dosificación y posiblemente ensucien concentrados; los residuos

de carbón pueden afectar los consumos de xantato y alterar la flotación del producto ya que no se tiene conocimiento se use algún sistema de purificación de soluciones previo a la cristalización, por ello es que para flotación es mejor usar calizas quemadas con petróleo y no con carbón. La cal hidratada es de uso recomendable por el peligro de manejar cal viva; entonces un rango maximo de 68% de cal útil como cal hidratada es importante.

SULFATO DE ZINC

Puede ser heptahidratado o monohidratado, no debe haber diferencia en el uso ya que la humedad del producto es la causa principal de la disminución de la pureza; más importante será el control de la concentración de las soluciones por densidad, el consumo y los costos deben disminuir. La pureza de comercialización alcanza a 99% en fabricación nacional peruana IC-Industrial

Este mismo criterio se debe aplicar al sulfato de cobre. Los niveles de consumo no son estándares, Milpo usa 400 gr/TM y sus investigaciones con diseño experimental han demostrado que es la cantidad necesaria. Pero el consumo tiene relación directa con la pureza del producto como sulfato. Una solución al 10% debe tener un pH mayor a 4 ese es el verdadero control de este importante reactivo depresor de zinc en flotaciones polimetalicas Cu-Pb-Zn

d. DICROMATO DE SODIO

Son sales de sodio o de potasio y tiene la misma aplicación para deprimir galena en flotaciones

diferenciales plomo/cobre/zinc. Es un producto muy dañino a la salud y el medio ambiente. Desde el año 2000 se redujo en 40% su uso por mezcla con CMC y Fosfato monosodico en la relación 60:20:20, finalmente en el año 2007 se logro eliminar el uso reemplazando completamente en la misma mezcla por Bisulfito de sodio.

e. PERMANGANATOS

Usados para deprimir selectivamente la pirrotita y arsenopirita en presencia de pirita. Deprime esfalerita, usado también en la separación cobre/molybdenita.

f. SILICATO DE SODIO

Es un reactivo complicado debido a su composición variable, se usa como depresante de sílice. También es usado en la coagulación de lamas y como un modificador en la flotación de partículas finas. Ayuda generalmente a mantener los grados de concentrado por control de insolubles.

g. HIDRÓXIDO DE SODIO

Usado para deprimir stibnita. Ayuda en flotaciones de oro. Deprime fuertemente iones de sales solubles contenidas en las pulpas minerales.

h. FERROCIANURO

Usado en la depresión de sulfuros de cobre en separaciones Cu/Moly y en la separación de algún sulfuro de cobre activado junto a la

esfalerita provocando flotaciones indebidas en el circuito de zinc.

i. ACIDO SULFÚRICO

Usado para la depresión de cuarzo. Reactiva la pirita deprimida con cal y en la flotación de oro limpia las sales de hierro que interfieren en una buena recuperación de oro. Modifica el pH para la flotación de piritas con oro.

j. DIOXIDO DE AZUFRE

Usualmente se usa conjuntamente con almidón, deprime galena de sulfuros de cobre.

- **ORGÁNICOS**

Los depresores orgánicos son moléculas de cadena muy larga, con peso molecular por encima de 10,000.

El mecanismo de la acción depresante no es muy específico, pero Lovell en 1982 propone que se debe a que estos reactivos tienen un gran número de grupos polares hidratados.

Los productos naturales son generalmente polisacáridos, mientras que los sintéticos son éteres de polipropilen glicol y polifenoles. Un depresante curioso, poco investigado, es un xantato preparado en base a la reacción de azúcar, soda cáustica y disulfuro de carbono. Los depresantes naturales más importantes son:

a. QUEBRACHO Y ÁCIDO TÁNICO

Son polifenoles usados para la depresión de calcita y dolomita en flotaciones de fluorita, sheelita y/o pirita.

b. ALMIDÓN Y GOMA

Extraídos del maíz, parcialmente hidrolizadas para producir una dextrina más soluble. Se usa para la depresión de mica, talco y azufre en flotaciones de sulfuros.

Esto es importante porque la interacción galvánica de las piritas sobre la galena generan azufre que interfiere en la flotación de plomo.

HASTA AQUÍ ESTA REVISADO FALTA EL CONCEPTO DE LA CMC Y SU INFLUENCIA.

4. EQUIPOS DE FLOTACIÓN

Desde el inicio de la aplicación de la flotación a escala industrial se han introducido una gran variedad de diseños de celdas adecuadas, estas se pueden considerar en dos categorías:

- **Maquinas de flotación mecánicas**; que son las de mayor uso por su versatilidad. La agitación es mediante un impeller.

- **Maquinas de flotación neumáticas**; que tuvieron buenas aplicaciones iniciales (celda tipo Callow), pero en la actualidad son de uso muy limitado.

En general, en cada una de las categorías citadas, existen dos tipos: Aquellas cuya operación de flotación se realiza en un solo tanque, y en aquellas que se operan como un banco de reactores o celdas en serie. La concentración por

flotación es gobernada por dos grandes grupos de variables:

- El **aspecto químico** de la reacción del reactivo químico con la superficie mineral para hacerla hidrofóbica de un modo selectivo.

- En segundo lugar las **condiciones fisico-mecánicas** del proceso que están absolutamente determinadas por las características de la maquina de flotación.

4.1. FUNCIONES DE UNA MÁQUINA DE FLOTACIÓN

Una celda de flotación debe realizar una variedad de funciones al mismo tiempo; sea que funcione sola o e serie de un circuito, las funciones más importantes son las siguientes:

1. Debe mantener todas las partículas minerales, incluidas las más grandes y densas, en suspensión al interior de la pulpa. Para lograr esto, la pulpa se agita o recircula en la celda de modo que su velocidad de subida supere ampliamente la posible velocidad de sedimentación de las partículas suspendidas más gruesas.

2. Conseguir que todas las partículas que ingresan a la máquina tengan oportunidad de ser flotadas. Debe minimizar el cortocircuito de partículas, o el efecto de paso directo de algunas partículas flotables sin haberlo hecho. Tampoco son deseables los espacios muertos porque reducen el volumen efectivo de celda.

3. Posibilidad de buena dispersión de aire en pequeñas burbujas dentro de la pulpa. La cantidad de aire

requerido depende del sistema mineral en particular y la fracción de masa mineral a ser flotada.

4. Promover las colisiones partícula-burbuja para dar oportunidad a que las mismas –ya hidrofóbicas- puedan adherirse a las burbujas y que se integren a la columna de espumas. Estas colisiones pueden verse favorecidas mediante agitación vigorosa, flujo en contracorriente o por aire disuelto al interior de máquina y a presión.

5. Establecer una zona de relativa quietud de pulpa por la zona inmediata debajo de la columna de espumas, esto para minimizar el ingreso de pulpa a las espumas y así evitar que esta columna de espumas se rompa por la turbulencia generada.

6. Procurar un transporte eficaz de la pulpa de alimentación a flotación y evacuación de los productos logrados.

7. Debe posibilitar un buen control de características variables como: Altura de pulpa, nivel de columna de espumas, aireación y grado de agitación.

Se hace necesario remarcar que en el estado actual de conocimientos es prácticamente imposible optimizar un diseño determinado.

Para lograr que la máquina cumpla eficientemente todas las funciones arriba citadas, se debe comprender que tales máquinas recepcionan como alimentación una amplia variedad de especies minerales que varían tanto en granulometría como en dilución de pulpa.

No obstante que la bibliografía es amplia respecto de la disponibilidad de equipo de flotación, seleccionar un tipo de celda para una flotación específica no es una tarea fácil.

Los principales factores que se deben considerar para la evaluación de la performance de una máquina de flotación son las siguientes:

1. Adecuada performance metalúrgica representado por grado de concentrado y/o recuperación.

2. Capacidad de admisión en toneladas/hora por unidad de volumen.

3. Costo de operación por tonelada incluyendo energía consumida, mantenimiento y mano de obra.

4.2. DIMENSIONAMIENTO DE MAQUINAS DE FLOTACIÓN

Preliminarmente, las máquinas de flotación se diseñan según los datos logrados en laboratorio experimental de determinados lotes de mineral que se estiman representativos y de pruebas en continuo a escala piloto. Es general que el tiempo de flotación de laboratorio se vea duplicado cuando se lleve a escala de planta industrial.

El volumen neto de las celdas comerciales realmente ocupado por la pulpa puede estar entre el 50 y 60% de volumen nominal. Para cada celda en particular se deben considerar algunas tolerancias tales como:

- Todo el volumen ocupado por el rotor, estator, tubería fija, desviadores y tubos de aspiración.

- El aire que está atrapado en la pulpa que normalmente es del orden del 15% en volumen.

Conociendo los datos de alimentación de sólidos secos, gravedad específica y densidad de la pulpa –además del tiempo de residencia en planta- se puede estimar el volumen total efectivo para cada circuito de flotación. Si ya se seleccionó el tipo de celda a utilizar y siendo su volumen nominal o útil conocido se puede fácilmente determinar el número de celdas a utilizar en el banco.

Cuando la alimentación es menor a 500 toneladas/hora de sólidos, se recomienda el uso de un solo banco "rougher" (lea desbastador). El número de celdas por banco debe ser mínimo para evitar los cortocircuitos de pulpa (pulpa pase directo al relave).

4.3. EJEMPLO DE CÁLCULO DE NÚMERO DE CELDAS DE FLOTACIÓN

Para un circuito rougher de flotación de cobre en las siguientes condiciones:

- Alimento al circuito : 10,000 toneladas/día
- Gravedad específica sólidos : 3.0
- % sólidos pulpa en circuito : 35%
- Tiempo de residencia en planta : 12 minutos

SOLUCIÓN:

4.3.1. CÁLCULO DE VOLUMEN DE PULPA

AL CIRCUITO (pies3/min)

- Alimentos sólidos: 10,000/24=416.6 ton/hora
- Alimento de agua:

  (10000/0.35 – 10000)/24 = 773.8 ton/hora

- Peso de pulpa: 416,6+773.8=1190.4 ton/hora

Luego:

- Volumen de pulpa:
  Volumen de sólidos+volumen agua

$$\frac{416.6 \times 2000}{62.4 \times 3 \times 60} + \frac{773.8 \times 2000}{62.4 \times 1 \times 60}$$

Volumen de pulpa = 487.5 pie3/minuto

NOTA : 62.4 factor de conversión. Las toneladas son cortas.

4.3.2. RELACIÓN DE PULPA EN VOLUMEN A TONELAJE SÓLIDO ALIMENTADO

$$d = \frac{487.5}{416.6} = 1.17$$ pie3/minuto de pulpa
ton corta/hora de sólidos.

Luego, el volumen efectivo del circuito de flotación para proporcionar 12 minutos de tiempo de residencia será:

12 minutos x 416.6 tc/hora x 1.17 pie3/min = 5849.1 pie3 tc/hora

Suponiendo que se escogió una celda OK 8 cuyo volumen efectivo es 312 pie3, el número de celdas será:

5849/312 = 18 celdas OK 8

Integradas en un solo banco de desbaste.

Las etapas de limpieza y agotamiento (cleaner y scavenger) se diseñan del mismo modo considerando que funcionan a densidades mas bajas debido a la recirculación de espumas y chisguetes en canales y con el propósito de aumentar la selectividad en limpiadoras.

Las opciones para las etapas de limpieza son celda a celda, en lugar de una celda tipo tanque como ya fue diferenciando en líneas anteriores.

4.4. TENDENCIA ACTUAL EN EL EQUIPO DE FLOTACIÓN

En la actualidad se prefiere trabajar en celdas de mayor volumen debido a que permitiría un mejor control y una automatización inmediata. La orientación de trabajo sobre menas de menor ley obliga a incrementar volúmenes de tratamiento, además evitarían demasiados circuitos en paralelo.

Últimamente resulta importante la introducción de celdas tanque o circulares que tienen un cono invertido en la zona central con la finalidad de reducir el área efectiva de evacuación de espumas, logrando mejorar cinéticas de flotación.

Otra tendencia actual es el uso de celdas columna para las limpiezas, su mayor aplicación es en el caso de tener insolubles como impureza de concentrados y el lavado en contracorriente; tiene un efecto depresor sobre los insolubles; usarlas para limpiar pirita es inútil.

4.5. FLOTACIÓN EN CELDAS DE GRAN VOLUMEN

Para optar por el cambio de celdas convencionales por una de gran volumen relativo a la planta de tratamiento, por lo menos se debe esperar que la eficiencia metalúrgica sea la misma a la lograda en los bancos de celdas de menor tamaño. En segundo lugar debe considerase seguro de las ventajas económicas directas e indirectas que implique su utilización.

El concepto de "celda de gran volumen" es un término relativo, si se desea un rango, son todas aquellas mayores de 100 pies3 de volumen nominal.

Como uno puede intuir, habrá ahorros en los costos de compras, instalación y operación. Para el efecto se desarrolla la siguiente tabla para celdas desde 100 a 1000 pies3 (2.8 a 28 m3) para un tiempo de flotación de 8 minutos, gravedad específica del mineral 3.0 y % de sólidos de pulpa en tres niveles: 20, 30 y 40:

TABLA
CELDAS A DIFERENTES TONELAJES Y DENSIDADES DE PULPA

TON SECAS/DÍA % SOLIDOS	10000	25000	50000	100000

CELDAS DE 100 pie3

20	77	192	383	767
30	49	122	245	489
40	32	81	161	322

CELDAS DE 500 pie3

20	16	40	80	160
30	10	25	50	100
40	06	16	32	64

CELDAS DE 1000pie3

20	08	20	40	80
30	05	12	24	50
40	03	08	16	32

Algunas de las ventajas de uso de celdas de gran volumen son las siguientes:

1. Son bastante útiles en el desbaste o flotación rougher, ya que en plantas de gran tonelaje como 50000/día se necesitarían pocas unidades con lo cual se evitan cortocircuitos y se tiene mayor posibilidad de control.

2. Los tamaños de celdas de flotación de real gran volumen (1000 a 2000 m3) Su instalación permite una gran reducción en el número de bancos, secciones, bombas y distribuidores.

3. Respecto de las áreas ocupadas, se compara dos tipos de celda WEMCO, la convencional y pequeña de 51 pie3; 425 pie3 la de gran volumen. Se pueden hacer las siguientes observaciones:

   - El número de celdas se reduce de 563 a 68, sólo 12% del total de celdas pequeñas.

   - El área del suelo ocupado por las celdas se reduce en 44%, esto unido al menor número de celdas tiene efecto ventajoso en el ahorro de tuberías, uniones, etc.

   - La longitud del banco se reduce en 23%.

4. El consumo energético es menor por unidad de volumen, se puede observar el siguiente cuadro:

5. Disminuyen los costos operativos por menor consumo energético, menor alimentación de reactivos, posibilidades de control automático, menores costos de mantenimiento y cuanto pueda inferirse de manejar solo una celda en lugar de varias como tienen un barco.

4.6. CARACTERISTICAS DE LAS MAQUINAS DE FLOTACIÓN COMUNES EN EL PAIS

4.6.1. AGITAIR

Estas máquinas están muy protegidas por planchas estabilizadoras que rodean al impulsor. Normalmente el aire soplado ingresa a una presión de 1 a 2 PSI, descendiendo por el hueco de la funda del eje del impulsor.

4.6.2. DENVER

Ofrece fundamentalmente dos tipos de diseño: Tanque libre o flujo abierto y diseño celda a celda (cell to cell) que significa operar en circuito de varias celdas. En este último caso pueden ser autoaireantes y con posibilidades de control de niveles de pulpa en cada celda, también el control de espumas.

4.6.3. OUTOKUMPO

Este tipo de celdas tiene la novedad del diseño del impulsor, que aprovecha, según sus fabricantes, mejor las condiciones hidrodinámicas de su

geometría característica. El aire se insufla hacia abajo por la funda del eje de impulsor, saliendo por un impulsor de turbina de hoja plana ubicado de modo relativamente profundo.

El perfil exterior curvado de las paletas de la turbina esta diseñado para equilibrar las mayores presiones hidrostáticas mediante fuerzas enteramente dinámicas, de modo que todo el ancho del impulsor dispense activamente el aire.

4.6.4. WENCO

Inicialmente se conocieron como celdas "Fagergren" siendo comercializadas por Cyanamid. Actualmente son autoaireadoras modificando su diseño con una combinación fundamental de dos piezas denominado "roto-dispersor de estrella", con lo que se logra una mejor recirculación interna de la pulpa, asimismo se simplifica el mantenimiento mecánico.

En las celdas de gran tamaño el rotor de estrella se extiende mucho más debajo de la mortaja del difusor, formando un tubo de aspiración que se utiliza para bombear la pulpa hacia arriba desde un falso fondo de celda. Son eficientemente autoaireantes.

Las celdas citadas son mecánicas, las neumáticas – de mayor uso actual- son las celdas columna cuya descripción daremos en paginas siguientes.

En este mismo rubro también se pueden citar las celdas neumáticas tipo DAVCRA y FLOTAIRE cuyas características más importantes son señaladas en cualquier texto básico de flotación.

5. TEORÍA CINÉTICA DE FLOTACIÓN

Generalmente se considera a la flotación como un proceso de primer orden, la constante cinética estimada de este principio no debe ser única ya que representará un promedio de una serie de constantes que dependen de la concentración de la especie mineralógica y de su granulometría en que será flotada.

Por lo anterior, no es difícil asegurar que la constante cinética de flotación disminuirá aguas abajo del circuito debido a la extracción progresiva del material valioso flotable.

El aspecto expuesto anteriormente es la restricción más importante para que la teoría cinética de flotación no tenga una aplicación rigurosa, sin embargo es posible aceptar

que su aplicación proporcione información valiosa para estimar performance de circuitos tentativos de flotación

5.1. CRITERIOS PARA FLOTACIÓN BATCH

Co
tiempo=0

Ct
tiempo=t

Para una flotación batch se acepta que la velocidad de cambio para concentración que se describe en el siguiente modo:

$$-dC/dt = f(c) \quad (1)$$

Donde f(c) es una función de la concentración C, si la reacción es de primer orden f(c) puede ser reemplazada por Kc siendo K la constante cinética, luego reemplazando en (1):

$$-dC/dt = KC \quad (2)$$

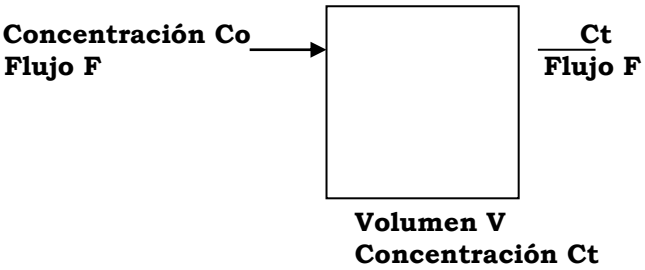
Integrando la ecuación (2) entre las concentraciones Co al inicio de la flotación y Ct despues de un tiempo t se obtiene:

$$Ct = Co(exp(-Kt))$$

La proposición que ha reaccionado, que corrientemente toma el nombre de recuperación (RB) se da por la siguiente expresión:

$$RB = 1- Ct/Co = 1- EXP (-Kt) \quad (4)$$

5.2. CONSIDERACIONES PARA UNA FLOTACIÓN CONTINUA



En este caso es necesario asumir una mezcla instantánea, de modo que la concentración al interior del reactor sea igual a la concentración del rebose (Ct).

Si consideramos que el cambio de concentración ocurre en un intervalo de tiempo diferencial dt se tiene la siguiente relación:

$$-VdC = F(Co-Ct)dt$$

$$-dC/dt = (F/V)(Co-Ct) \qquad (5)$$

La reacción es de primer orden y el tiempo de retención promedio será igual a
V/F =T, por lo tanto:

$$KCt = dC/dt \qquad \text{en (5)}$$
$$Ct = Co(1/(1+KT)) \qquad (6)$$

La proporción que ha reaccionado o la recuperación será:

$$Rc = 1-Ct/Co = 1-1/(1+KT) = KT/(1+KT) \qquad (7)$$

Las ecuaciones del (5) al (7) se deducen para una operación continua de etapa simple; si hubieran "n" etapas y T fuera el tiempo total de retención del circuito, la expresión para la recuperación se deriva por series matemáticas arribando a la siguiente expresión:

$$Rc = 1-[1/(1+KT/n)^{n}] \quad (8)$$

Igualando las expresiones (4) y (8) es posible determinar las condiciones bajo las cuales se puede alcanzar las mismas recuperaciones haciendo un escalamiento de batch a continuo.

Si seguimos considerando a la flotación como una reacción de primer orden; de (4)=(8) se obtiene:

$$1-EXP(-Kt)= 1-[1/(1+KT/n)^{n}] \quad (9)$$

La ecuación (9) se reordena para lograr la relación de tiempos de retención en continuo y batch que se requiere para alcanzar esta igualdad de recuperación metalúrgica; luego se tiene:

$$T/t = [\ EXP(Kt/n)-1]/[Kt/n] \quad (10)$$

Para estimar T/t conociendo número de reactores (n) es preciso determinar Kt de la relación (4), luego se confecciona el cuadro que se muestra en el siguiente acápite.

5.2.1. RADIOS DE TIEMPO DE RETENCIÓN T/t

(Para diversas recuperaciones)

Nro. FACTORES	RECUPERACIONES

(*)	75	80	85	90	95	99
1	2.18	2.47	2.99	3.90	6.36	21.40
2	1.45	1.53	1.67	1.87	2.32	3.90
3	1.28	1.32	1.39	1.51	1.72	2.35
4	1.20	1.23	1.28	1.35	1.49	1.87
5	1.15	1.18	1.22	1.27	1.37	1.64
10	1.07	1.09	1.10	1.13	1.17	1.27
20	1.04	1.04	1..05	1.06	1.08	1.18

(*) Para el cálculo de T/C se aplica la recuperación en (4) y se halla el valor de Kt, este se reemplaza en (10) para cada n..

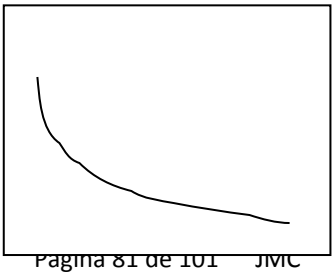
De este cuadro se puede deducir que a medida que aumenta el número de celdas o reactores la razón de tiempos de retención se hace prácticamente 1.

Si la constante cinética varía con el tiempo, la ecuación (10) no se puede aplicar; en tales casos o en situaciones dónde el orden de la reacción no es conocida de dispone de una alternativa de solución gráfica.

5.3. SOLUCION GRÁFICA PROPUESTA.

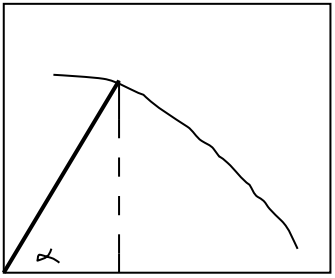
Para el efecto se hace una prueba batch y luego se calculan las concentraciones residuales a cierto intervalo de tiempo.

Ploteando estas concentraciones residuales en cada intervalo de tiempo, la pendiente en cualquier tiempo t representa el término **f (c) =-dC/dt**



Tiempo (T)

-dC/dt



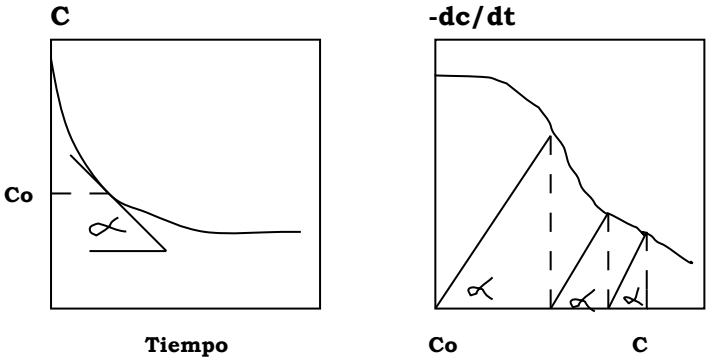
Concentración

Acudiendo a la ecuación (5) que corresponde a un reactor continuo, se deduce que el cambio de concentración en el tiempo **(dC/dt)** es proporcional directamente a **(Co-Ct)** siendo la constante de proporcionalidad igual a **F/V=1/T**, donde T es el tiempo total de retención.

Si trazamos una línea recta sobre la figura indicada partiendo desde el origen hasta cortar la curva, la pendiente de dicha recta nos estará indicando **1/T** a una concentración **Ct** o la recíproca del tiempo de retención necesaria para un reactor en continuo de etapa simple; así se logrará la mima recuperación que la obtenida en prueba batch y representada por el cambio de concentración **(Co-Ct).**

Si van a utilizar varios reactores en continuo de volumen se puede encontrar el número exacto de reactores que se requieren para alcanzar la misma recuperación especificada en batch a partir del rate de flujo F (rate indica velocidad), mediante el cálculo de T y ploteando los interceptos sucesivos de líneas de pendiente **1/T** en la curva resultante de plotear:

-C/dt Vs. C



En la figura de la izquierda, la pendiente de la línea proporciona el tiempo de retención necesario de un reactor simple en continuo. En la figura de la derecha, se infiere que cuatro reactores mas pequeños (menor"T") son necesarios para alcanzar la misma recuperación.

Hasta aquí, se ha visto como se puede hacer en escalamiento desde una prueba batch de laboratorio a una operación en continuo de reactor simple; luego proyectar este único reactor a varios más pequeños que representará un circuito en serie de flotación.

5.4. CINÉTICA DE CIRCUITOS EN SERIE Y PARALELO.

En la discusión de los puntos anteriores se asume claramente que los reactores en continuo son en serie, pero para ampliar el análisis anterior se examinará el efecto de introducir circuitos en paralelo:

Considerar lo siguiente:

n = número total de reactores

V = volumen de cada reactor
N = número de circuitos en paralelo
F = volumen de pulpa ingresante al sistema si cada circuito tuviere el mismo número de reactores

Número de unidades por circuito = **n/N**
Flujo por cada circuito = **F/n**
Volumen por circuito = **nV/N**
Tiempo de retención por circuito =**(nV/N)/(nV/f)**

El grado de avance o progreso de la reacción será el mismo en cada circuito porque ellos son idénticos y de esta manera la recuperación puede calcularse de la ecuación (8) resultando la –siguiente expresión:

$$Rc = 1 - \{1/[(1+knV/F)/(n/N)\ (n/N)]\} \quad (11)$$

Simplificando :

$$Rc = 1 - \frac{1}{(1+NVK/F)^{(n/N)}} \quad (11)$$

En la ecuación (11), el término **V/F** representa el tiempo de retención total en cada circuito o **T/n**; reemplazando en (11) se logra finalmente la siguiente expresión:

$$Rc = 1 - \frac{1}{(1+NKT/n)^{(n/N)}} \quad (12)$$

Ecuación final que indica que sucederá en la recuperación cuando se aumenta circuitos en paralelo.

El término **KT** se estima de la ecuación (8), para una recuperación dada (asumimos 80%), n=10 celdas por circuito y en serie, operando resulta un KT= 1.746 que será constante para confeccionar el siguiente cuadro:

5.4.1. CUADRO COMPARATIVO DE CINÉTICA DE FLOTACIÓN EN PARALELO

Nro. DE BANCOS EN PARALELO	Rec (estimado en Ecuación 12)
1	80
2	77.6
3	71.4
10	63.6

De este cuadro podemos inferir, como a medida que se aumenta los bancos en paralelo la recuperación de valores disminuye; es por esto que en la actualidad se prefiere las celdas de gran volumen ya que por su gran capacidad evitarían diseños de circuitos en paralelo.

6. CONSIDERACIONES DIVERSAS Y APLICACIONE EXPERIMENTAL

6.1. VELOCIDAD DE FLOTACIÓN

Es normal esperar que el cálculo de los índices cinéticos permitan una mejor proyección de la evaluación técnica del proceso metalúrgico de la flotación de minerales. Un índice cinético característico es la "VELOCIDAD ESPECÍFICA DE FLOTACIÓN" que se expresa mediante la relación siguiente:

$$Q=P/CxV$$

Donde:

Q = Velocidad específica de flotación de un mineral o especie mineralógica.

P = Cantidad de la especie mineralógica que flota en un minuto, se expresa en gramos.

C = Concentración de cierta especie mineralógica en la pulpa, se expresa en gramos/litro.

D = Volumen de agua en una celda, se expresa en litros

Asumiendo que es un mineral de cobre distribuido uniformemente en una ganga de cuarzo que se empieza a flotar luego de una molienda adecuada y acondicionamiento prudencial para el contacto de mineral-reactivo.

De modo práctico se observa que además del cobre también flota cuarzo. Si el cobre es el 1% en peso y el cuarzo 99%, a pesar de que uno de ellos es mal flotable que el otro, debe de haber un sistema de comparación adecuada para evaluar su comportamiento individual.

Para este efecto, supongamos una flotación en planta piloto con los siguientes resultados:

En cada minuto floten 2.5 gramos de cobre y 2.5 gramos de cuarzo; de una mena que contiene 2 gramos /litro de cobre, 198 gramos cuarzo / litro. Si el tamaño de celda de laboratorio es de 1 litro, se pueden calcular las velocidades específicas de cada especie mineralógica.

QCu = 2.5 /(2x1) = 1.25

Qcuarzo = 2.5/ (198x1) = 0.0126

Comparando ambas velocidades específicas, se observa que el cobre es prácticamente 100 veces más flotable que la especie cuarzo en las condiciones de prueba. Este es un índice de la flotabilidad relativa de un mineral respecto de otro; a mayor flotabilidad de uno respecto de otro; mayor

será la separación, si toma el valor 1 no hay separación entre especies.

6.2. ÍNDICE DE SELECTIVIDAD

Se sabe que la razón de concentración refleja solo indirectamente la selectividad de un proceso de flotación por espuma.

Para lograr una medida precisa y efectiva de la operación se ha introducido el concepto de Índice de Selectividad, que es expresada por la siguiente relación:

$$Is = \left\{\frac{\text{Conc A x Conc B}}{\text{Rela A x Rela B}}\right\}^{½}$$

Donde las anteriores son leyes de concentrados y relaves de A y B respectivamente.

Por ejemplo, suponiendo una recuperación de mineral de cobre de 90.3 y que el relave final después de una flotación selectiva reporte el siguiente ensayo químico:

0.1% Cu, 30% de la ley de concentrado de Cobre, el molibdeno 0.75% en el concentrado y en relaves 1%. Deseando calcular el índice de selectividad se tiene:

$$Is = 30x0.75/1x0.1 = 15$$

Si en la relación de Índice de Selectividad se logra que el Conc B=Relave B 1:1 se tiene la siguiente expresión:

$$Is = (ConcA/RelaveA)^{1/2}$$

Sea **concentrado A** = c y los relaves: **t**

Se logra la siguiente expresión:

$$IS = (c/t)^{1/2}$$

Por otro lado, sea la fórmula de recuperación en un solo producto y especie:

$$R = \frac{c(f-t)}{f(c-t)} \times 100$$

Reemplazando la expresión actual en la anterior se logra una expresión matemática:

$$R = IS^2 (f-t)/(f(Is^2-1)$$

La expresión anterior nos permite calcular la recuperación en función del índice de selectividad, leyes de cola y de alimentación. De esta situación se pueden dar algunos comentarios.

- A mayor IS se obtiene mayor recuperación
- A menor ley de cabeza se obtiene menor recuperación

Son varios los comentarios que se puede hacer, depende de la experiencia del análisis de datos.

6.3. BREVE REFERENCIA DE FLOTACIÓN EN COLUMNAS

La flotación en columnas se remonta a 1961. Fue ideada por los investigadores canadienses Boutin y Tremblay. El invento es básicamente una larga columna a la cual ingresa pulpa acondicionada previamente, el ingreso es por un punto intermedio de la columna; el aire se insufla por el fondo y a presión; el agua se alimenta por el tope superior.

El concentrado es avacuado por el tope superior y las colas son eliminadas por la parte inferior de la celda, así se tiene dos flujos en contracorriente.

Se tiene una zona denominada de recuperación que es la que esta entre el fondo y la alimentación de pulpa, aquí sucede la separación de valores y estériles que se dirigen al fondo o desfogue de relaves y las espumas que ascienden a una zona inmediata superior denominada "de limpieza".

Es en esta última zona donde el agua, que cae en contracorriente a dicho ascenso, limpia las espumas de algunos estériles y lamas insolubles que normalmente se adhieren a las espumas, por ello es que el grado o ley de concentrado debe ser mayor que el logrado den flotaciones convencionales.

Por tanto, si el grado de es mayor –y ante una recuperación similar al del sistema convencional- se debe esperar lograr operaciones con mayor ratio de concentración; el uso más práctico y caracterizado sería en etapas de limpieza o en pequeñas separaciones desde un bulk.

6.4. OPERACIÓN DE FLOTACIÓN

Para operar bien un circuito de flotación de deben considerar los siguientes aspectos; experiencia resumida de la visita a las concentradoras más importantes del país:

1. Los reactivos deben ser controlados en cantidad con un adecuado dosificador y concentración por densímetros.

2. En lo posible no agregar depresores y colectores en un mismo punto.

3. Los relaves de flotación de limpieza requieren necesariamente de remolienda y para estabilizar circuitos este remolido debe ser recirculado generalmente a la cabeza CERRANDO CIRCUITO.

4. Si tiene circuito ABIERTO, cuide ese remolido ya que generalmente de alta ley y puede desestabilizar el relave final.

5. Debe ser posible elegir un solo colector principal y típico para su operación: A31 para Uchucchaccua; Z11 para Brocal; A125 para Milpo; A242 para Pativilca; Z11 para Raura; Z11 para Atacocha.

6. Investigue mezclas auxiliares: 208/A31 de Huarón; MIBC/A208 de Huanzalá; A1404/Z11 de San Vicente.

7. Considerar que el mineral abastecido es fundamental: Si hay óxidos, los relaves serán altos. Si hay sales solubles de cobre, los desplazamientos de zinc al concentrado de plomo serán mayores a lo normal.

8. El reactivo a mano mas apropiado para neutralizar las sales solubles de cobre es la Cal; pero el mas fuerte y quizá el mas efectivo es la soda cáustica.

9. Defina su granulometría de molienda a la cual ya estén liberados los valores de las gangas; esto último no se hace por intuición sino por Microscopía de Opacos en la descarga de molino.

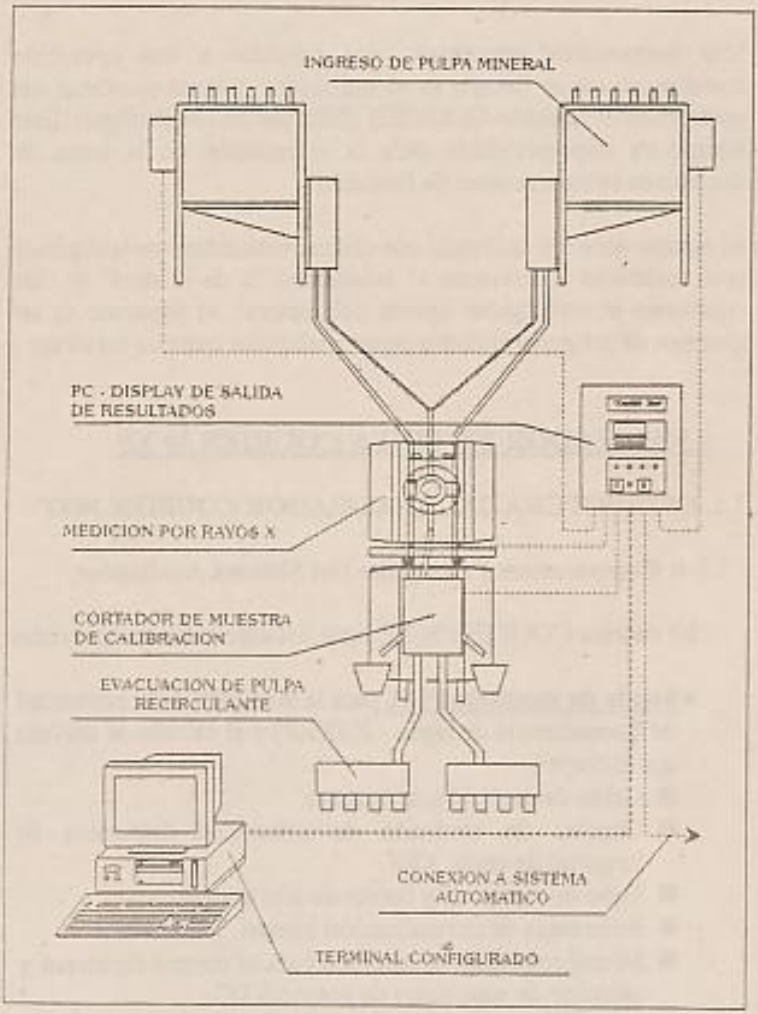
10. Defina también su grado de remolienda y si es de espuma scavenger; relaves de limpieza o una mezcla de ambos que se denomina MIXTO.

11. Defina el pH de sus etapas de flotación (en lo posible regule con cal en circuito cerrado) y que la cal sea de calidad; en caso contrario los residuos de carbón consumirán Xantato y los solubles serán parte del concentrado.

12. Recupere el agua de concentrados y relaves; busque el punto más adecuado para recircularlas por su contenido de iones y su pH. Se conoce un ejemplo de una planta que baja de 25 a 18%; el porcentaje de sólidos en la etapa de agotamiento y fue una buena solución para mejorar recuperaciones.

13. Si el circuito de desbaste recibe más carga de lo acostumbrado, las etapas de limpieza también deben crecer, no en longitud sino en volumen para incrementar el tiempo de retención efectiva por celda.

14. Para probar disminuir el insoluble en los concentrados no es necesario instalar celda columna. Chisguetes de agua bien suministrados sobre una etapa de limpieza de celdas comunes, también puede resultar efectivos.


INGRESO DE PULPA MINERAL
PC - DISPLAY DE SALIDA DE RESULTADOS
MEDICION POR RAYOS X
CORTADOR DE MUESTRA DE CALIBRACION
EVACUACION DE PULPA RECIRCULANTE
CONEXION A SISTEMA AUTOMATICO
TERMINAL CONFIGURADO

ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DEL COURIER 30 XP. Este analizador ensaya cada 6 minutos un producto, la ventaja de su aplicacion radica en que es una guia permanente de operación en flotación. – Fotografia de Outokumpu Tecnica Perú S.A.C.

7. POSIBILIDADES MODERNAS DE CONTROL METALÚRGICO

Una herramienta importante que conduce a una operación metalúrgica mejor llevada es el analizador químico continuo, un ejemplo es el llamado COURIER (fabricación de Outokumpu). Este equipo es imprescindible para la orientación en la toma de decisiones en operaciones de flotación.

El equipo debe ser calibrado con criterio estadístico-metalúrgico y principalmente intervienen el estadístico "t-student" y las relaciones mineralógicas típicas del mineral; el siguiente es un resumen de las generalidades de un analizador químico continuo.

ANALIZADOR DE LINEA COURIER 30XP

7.1. ESTRUCTURA DEL ANALIZADOR COURIER 30XP

7.1.1.Componentes Principales del Sistema Analizador

El sistema COURIER 30XP tiene los siguientes componentes:

- **Sonda de Medición PRS,** para la medición de la intensidad de fluorescencia de rayos – X (XRF) y el cálculo de análisis que incluye:
  - Celda de Medición de Muestra
  - Canales de Medición de intensidad dispersiva de longitud de onda. XRF
  - Tubo de rayos – X y fuente de alto voltaje.
  - Referencia de normalización interna.
  - Microprocesador electrónico para el control funcional y cálculos de suministro de potencia DC.
  - Dispositivos de enfriamiento.

- **Conjunto de agua de refrigeración WCA;** para el tubo de rayos –X y sonda de medición y refrigeración interna, que incluye:
  - Bomba de agua de circulación para refrigeración de tubo de rayos X y estanque de agua.
  - Intercambiador de calor, desagua para refrigerar el tubo de rayos X.
  - Filtro externo de agua de refrigeración.

- **Equipo de control de sonda PCS,** para el monitoreo y control de las funciones del sistema, que contiene:
  - Luces indicadoras e interruptores de control.
  - Presentación infanumérica y panel de teclas en función.
  - PLC industria para el control de equipo de muestreo y transferencia de datos a sistemas externos.

- **Multiplexor MXA** (2 piezas), para seleccionar un flujo de muestra a la vez para la celda de medición y recolección diaria de muestra para compuestos.

- **Muestreador da calibración CSA**, para recolectar muestra de calibración para análisis de laboratorio mediante mediciones de intensidad y para dirigir al flujo de cada celda de medición al multiplexor de salida dependiente.

- **Demultiplexor DMA**, para desviar el flujo de salida del muestreador de calibración de vuelta a un lugar apropiado en el proceso.

- **Terminal de configuración DMA** (opcional), para desviar el flujo de salida del muestreador de calibración y así establecer parámetros operacionales así como el análisis de regresión cuando se calibra el analizador.

Durante la operación normal no existe necesidad que el terminal de configuración sea conectado a la sonda COURIER 30XP/AP. La conexión en línea entre la sonda analizadora y el terminal de configuración se requiere solamente durante la transferencia de datos.

- **Estación del operador,** para análisis del proceso y registro de datos de estado del analizado. Además, cálculos, despliegues de estado del analizador, diagrama del proceso, tendencia y despliegue histórico y confección de reportes.

7.1.2. Sonda Analizadora

Todas las partes del analizador son colocadas en una cabina compacta , aislada y resistente al ingreso de agua.

La muestra que se mide es transportada a una celda de medición instalada en la estructura de la sonda. La radiación primaria de rayos X se genera por un tubo de rayos X estabilizado.

La radiación induce a varios procesos de fluorescencia y dispersión en los átomos del material de muestra. Los canales espectrométricos (espectrómetros de cristal y contadores proporcionales), analizan y detectan los rayos X que son generados en estos procesos. Cada espectrómetro pasa solo la radiación dentro de una banda angosta de energía a los contadores proporcionales. Las bandas de energía de los diferentes espectrómetros han sido seleccionadas para corresponder a las líneas de fluorescencia de los elementos a ser medidos.

Los contadores proporcionales convierten la radiación cuántica en pulsos eléctricos. Los pulsos son amplificados y pasados a unidades del proceso de pulsos. Los pulsos ruidosos son rechazados y aquellos originados de los elementos deseados son contados dentro de los registros de pulso.

Después de la medición, los contenidos de los registros de pulso son leídos por el procesador de la sonda. La cuenta de los pulsos son procesados y usados para el cálculo y análisis. El procesador de la sonda controla y supervisa las funciones internas de la sonda y también el equipo de muestreo.

La sonda contiene enclavamientos de protección los cuales se monitorean continuamente:

- La temperatura del tubo de rayos X.
- El flujo de agua de enfriamiento en el tubo de rayos X.
- La presión de agua externa de refrigeración.
- La fuga de agua dentro de la sonda.
- La condición de ventana de la celda de muestra.
- La posición de la manilla de cierre de la cubierta de la celda de muestra y cierre de las cubiertas laterales de la sonda.

Si cualquiera de estos sensores indica una situación anormal, se desvía el flujo de la celda interrumpiendo la medición y la potencia del tubo de rayos X se apaga.

- **Toma de datos para la Calibración.** La sonda analizadora está equipada con una luz de rayos X; este tubo de rayos X usa voltajes de 50KV. Esta luz se emite hacia la briqueta y al flujo que se desea analizar en forma de energía expresada en CUANTOS, para determinar la ley. La medición de energía tiene un equivalente en leyes o ensaye

químico, entonces el ajuste por regresión a muchas mediciones, cada una de ellas relacionada con un ensaye de laboratorio químico, tiene como resultado una ecuación denominada ECUACIÓN DE CALIBRACIÓN.

- **Manteniendo La Calibración**. Una vez que se haya encontrado la fórmula de calibración usando un número suficiente de muestras para ese fin, se puede proceder a la mantención de la fórmula. En general en este punto, la forma de la fórmula no cambia, solo los coeficientes.

- **Muestras de turno.** Frecuentemente se reduce drásticamente la toma de muestras de calibración, para reducir el número de determinaciones de laboratorio y se usan a cambio las muestras de turno para sintonizar la calibración. Es decir, el promedio del ensaye que reporta el equipo debe ser contrastado diariamente con el análisis por guardia que reporta el laboratorio químico. Si hay mucha diferencia debe ser ajustada la ecuación por pequeñas variaciones proporcionales en los coeficientes.

- **Corrimientos de nivel**. Si varias muestras consecutivas de turno indican un sesgo comparado con el promedio de los turnos de las concentraciones del analizador, es una buena práctica cambiar la constante aditiva de la fórmula de calibración para remover el sesgo. Esto no cambia las tendencias detectadas por el analizador.

- **Cambiar los coeficientes de intensidad.** Generalmente no se recomienda cambiar los coeficientes de las intensidades en la fórmula de calibración basados en las concentraciones del

laboratorio de las muestras de turno de las intensidades. Pero se recomienda proceder en los siguientes casos:

1) Si la fórmula de calibración es lineal.
2) Si las variaciones de las concentraciones de las muestras de turno no son muy inferiores a las variaciones de las concentraciones de las mediciones individuales.

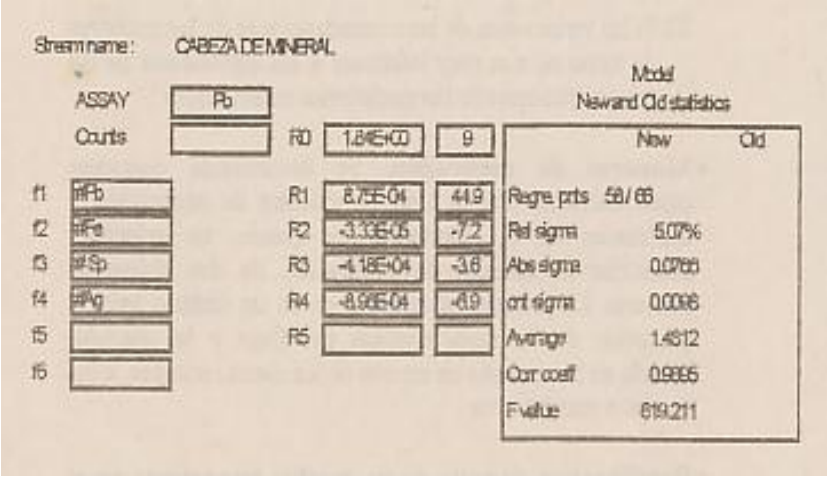
- **Muestras de calibración**. Se recomienda continuar ocasionalmente con la toma de muestra de calibración y analizarlas en el laboratorio. Se puede en principio analizar la fórmula de calibración de dos diferentes maneras. La primera se aplica bien en un cambio lento y paulatino de las características del flujo y la segunda, basada en los análisis de errores de los datos recientes,a los cambios mas bruscos.

- **Recalibración después de un cambio importante en el instrumento.** Cuando se cambia en el analizador un tubo de rayos X, espectrómetro, detector, etc. Se efectúa una nueva normalización del analizador de la manera señalada en su manual. Después de esto deberán aplicárselas antiguas fórmulas de calibración. Sin embargo según las piezas cambiadas y el analizador, permanece un error que se puede corregir.

7.2. Calibración ANALIZADOR EN LÍNEAS Courier 30XP

La figura muestra la pantalla que ofrece el paquete estadístico OUTOCAL, en la misma se distingue a la derecha las condiciones estadísticas del proceso instantáneo de regresión y que indican: datos de t-student por cada variable, el F de la ecuación actual, la correlación de datos, los valores máximos y mínimos en el que se encuentran los datos, la desviación estándar absoluta y relativa. Si se activa la tecla plot es posible apreciar una

banda de ajuste de datos y que puede ser mejorada por eliminación de puntos que se crean fuera del contexto, entonces el operador de calibración tiene absoluta libertad para definir su mejor criterio.



7.3. CRITERIOS DE CALIBRACIÓN DE COURIER30XP

Los rayos X inciden en la pulpa de mineral, se tiene una intensidad de energía marcada por cada elemento: Pb, Cu, Zn, Fe, Ag y el % de sólidos Sp. Esta misma muestra es enviada a laboratorio químico y tiene un resultado de ensaye químico Pb, Cu, Zn, Fe, Ag, Sp; cuando se toman varias muestras se establece una relación entre estas intensidades de energía medidas por el equipo y el ensaye químico reportado por el laboratorio. Es necesario hallar una relación matemática del ensaye de un elemento respecto de los otros participantes porque entre la mayor parte de ellos debe haber una relación mineralógica.

Para el ejemplo la ecuación de la ley de plomo en el mineral de cabeza es la siguiente:

%Pb=1.839E+000+8.757e-004(Pb)-3.333e-005(Fe)-4.1812e-004(Sp)-8.962e-004(Ag)

Inicialmente, para la regresión se consideran todos los elementos y se van descartando a medida que las sucesivas regresiones vayan indicando eliminar aquellos elementos cuyo t-student sea menor a 2.

7.4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

En el ejemplo de la pantalla mostrada, el ensaye de Pb en el mineral de cabeza depende de Pb, Fe, Sp y Ag. Fueron descartados Zn y Cu por tener un t menor a 2. La regresión tiene una correlación de 98.95%. Fueron 66 datos procesados, tras eliminar ocho, quedan dentro de la banda de regresión 58 datos. El promedio de los datos es de 1.4872% Pb,, la desviación estándar 0.076, esta desviación expresada porcentualmente es 5.0747%.

La consistencia estadística de la ecuación es aceptada porque F= 619.11 (F debe ser mínimo 10). Entonces si no conociéramos la influencia del estadístico t en cada factor y la forma de como mejorar la significancia de los mismos en la ecuación por regresión y que esta tenga una correlación consistentemente garantizada por el estadístico F, difícilmente se podría entender la filosofía de la calibración del equipo analizador en línea.

7.5. VENTAJAS DE USAR ANALIZADOR EN LÍNEA

- El ensaye recibido de mineral alimentado y productos de flotación, cada 6 minutos es una importante ayuda en la toma de decisiones sobre grado de concentrados, recuperación de valores metálicos, determinación de cargas circulantes en flotación, etc.

- Reportan inmediatamente los resultados de las variaciones de parámetros, desde variaciones de granulometría cambios de circuitos y variaciones en la cantidad y punto de adición de reactivos de flotación.

- Facilitan el escalamiento las investigaciones batch, se comprueba rápidamente si las mismas han sido correctamente orientadas en el laboratorio y si tienen repercusión en planta industrial.

Los analizadores en línea tienen varios años de uso, en Iscaycruz ha transformado en una herramienta imprescindible para flotar diversos tipos de minerales que van cambiando como lo indica el equipo; no puedo asegurar si en San Vicente (Paragsha) tienen la importancia que alcanzó en la primera mina citada. Pero, para un mineral tan complicado como el de Brocal estoy convencido que será de gran ayuda.

Cabe insistir que la clave de su aplicación radica en el modo de usar las posibilidades estadísticas del paquete OUTOCAL, relacionando a las características típicas del mineral; en todo caso, para resolver los problemas frecuentes que se presentan en el tratamiento metalúrgico de los minerales polimetálicos peruanos, considero que este equipo es en la actualidad el de mejores proyecciones transformado en una excelente y eficiente realidad.

Proyecto Courier
Calibración Courier
Remolienda de medios Bulk
Remolienda en Zinc
Auxiliar de flotacion
Factor metalurgico
Pruebas de flotacion
Polimeros
Eliminación del Bicromato